

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

**INSTITUTO DE INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



“SINTESIS DE ADITIVOS MULTIFUNCIONALES EN LUBRICANTES”

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

NATALIA ISABEL ALVAREZ LOMELI

DIRECTOR DE TESIS:

DR. BENJAMIN VALDEZ SALAS

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. ERNESTO ALONSO BELTRÁN PARTIDA

Mexicali, Baja California

Febrero, 2025

Agradecimientos

Este importante logro en mi carrera no sería posible sin el apoyo incondicional de mi familia, mis profesores, mis colegas de trabajo y mis amigos. De una u otra manera, cada uno ha contribuido en este camino y, si no fuera por su ayuda, su compañía y sus enseñanzas, no estaría donde estoy ahora.

Quiero empezar extendiendo mi más sincera gratitud a mi director de tesis, el Dr. Benjamín Valdez, por su inquebrantable apoyo y confianza. A pesar de toda adversidad y distancia, reconozco que el desarrollo y la formación de un individuo es la semilla para transformar de nuestro país.

También me gustaría agradecer a la compañía Interlub Group por su incansable compromiso en la formación de personal y en la realización de investigaciones de vanguardia para un futuro más próspero. Especialmente, agradezco al Director de Investigación, el Mtro. Roberto Iberri, por ser un increíble ejemplo en investigaciones de tecnologías disruptivas y cuyas enseñanzas han sido la base sobre la cual se construyó esta investigación.

Por supuesto, quiero agradecer a mis padres, que desde siempre me inculcaron la cultura de trabajo y disciplina. Este logro académico es un reflejo del incansable esfuerzo que han invertido para brindarme una educación sólida y de calidad. A mi esposo, por ser mi mejor amigo y principal apoyo emocional y moral en este proceso. Gracias por escucharme, por animarme y creer en mí.

Y, finalmente, quisiera expresar mi gratitud a todas las personas que contribuyeron a mi investigación a lo largo de estos años de doctorado: desde quienes me ayudaron en la recopilación de datos y la gestión de material, hasta aquellos que dedicaron su tiempo a revisar mi trabajo. Los comentarios constructivos, las conversaciones esclarecedoras, las propuestas innovadoras y los análisis meticulosos han sido la base sobre la cual sostiene estas páginas. Esta tesis no existiría sin sus recomendaciones.

Resumen

Los lubricantes desempeñan un papel crucial en la protección y el desempeño de la maquinaria y los equipos industriales. Para mejorar aún más las propiedades de los lubricantes, se emplean aditivos que son compuestos orgánicos o inorgánicos disueltos o suspendidos en un aceite base. A fin de optimizar el desempeño de un lubricante y proporcionarle características específicas que se seleccionan con base en el equipo a lubricar, los aditivos se adicionan en porcentajes que, por lo general, oscilan entre el 0.1 y 30 por ciento del volumen total del aceite.

En el presente trabajo, se realizó la síntesis de aditivos inhibidores de corrosión y antidesgaste para su uso en el mejoramiento de lubricantes industriales en el mercado nacional. Los aditivos antidesgaste se produjeron mediante la modificación superficial de nanopartículas de Grafeno Oxidado.

El aditivo inhibidor de corrosión sintetizado es un heterociclo conformado por dos nitrógenos internos, en forma de imidazol obtenido mediante dos reacciones de síntesis diferentes.

Para eficientar las reacciones orgánicas, se desarrolló un catalizador metálico de fácil extracción, que interviene en las síntesis para la producción de heteroátomos de nitrógeno, el cual permitió reducir el tiempo de reacción de 15 a 2.5 horas. Mediante la funcionalización del óxido de grafeno con azufre, se obtuvo un aditivo antifricción con una mejor adhesión al metal. Mediante una segunda funcionalización del grafeno oxidado con un ácido carboxílico o una amina de cadena de 18 carbonos, se consiguió mejorar la estabilidad en suspensión tanto de aceites lubricantes sintético o mineral.

El producto final obtenido muestra excelentes propiedades que permiten mejorar la calidad de los lubricantes industriales en el mercado nacional actual y por lo tanto es posible su incorporación comercial y su registro de propiedad intelectual a través del proceso de patentamiento.

Índice

Contenido

Resumen	2
Índice	4
Capítulo 1	6
1.Introducción	6
Capítulo 2	9
2. Marco Teórico.....	9
2.1 Anticorrosivos	10
2.2 Catalizador Metálico para la Síntesis de Heterociclos de Imidazol	13
2.3 Inhibidores de Desgaste	15
2.4 Funcionalización del Grafeno.....	17
2.5. Implementación de Normas Estandarizadas para la Evaluación de la Capacidad Anticorrosiva y Desempeño Tribológico en Aceites Lubricantes.....	21
2.5.1 ASTM D 4048	21
2.5.2. ASTM D 2266.....	23
Capítulo 3	24
3. Métodos y Procedimientos	24
3.1 Primera parte. Síntesis de compuestos anticorrosivos	24
3.1.1 Catalizador Metálico	24
3.1.2 Síntesis de Anticorrosivos	27
3.2 Segunda parte. Aditivos inhibidores de desgaste	30
3.2.1 Funcionalización de grafeno.....	31
3.3 Equipos	36
Capítulo 4	38
4. Resultados y Discusión	38
4.1 Primera parte: Síntesis de Aditivos Inhibidores de Corrosión	38
4.1.1 Catalizador Metálico.....	38
4.1.1.1 Nanopartículas de Ácido Fosfomolibdico	39
4.1.1.2 Formación de Núcleo Coraza de Hierro	40
4.1.1.3 Anclaje del imidazol y ácido fosfomolibdico	44
4.1.1.4 Caracterización Fisicoquímica.....	46

4.1.2 Implementación y validación de Catalizadores	50
4.1.2.1 Síntesis de 1- Octadecano 2,4,5- Trifenil-imidazol	51
4.1.2.2 Seguimiento de reacción por FTIR	53
4.1.3 Inhibidores de Corrosión base di imidazol	57
4.1.3.1 Síntesis de 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol.	57
4.1.3 Caracterización fisicoquímica de los heterociclos	63
4.1.3 .1 Termogravimetría (TGA)	63
4.1.3 .2 Corrosión al cobre (ASTM D 4048)	64
4.2 Segunda parte. Síntesis de Nanopartículas Antidesgaste	66
4.2.1 Funcionalización de Grafeno con Azufre	68
4.2.2 Caracterización fisicoquímica	69
4.2.2.1 Termogravimetría (TGA)	69
4.2.2.2 Tamaño de partícula por dispersión de luz (Litesizer)	71
4.2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	73
4.2.2.3 Tribología	74
4.2.3 Segunda funcionalización	77
4.2.3.1 Funcionalización de GS1 con ácido oleico	77
4.2.3.2 Funcionalización de GS1 con octadecil amina	78
4.2.4. Caracterización fisicoquímica	79
4.2.4.1 FTIR	79
4.2.4.2 Termogravimetría (TGA)	81
4.2.4.3 Raman	82
4.2.4.4 Tamaño de partícula	84
Conclusiones	90
Bibliografía	94

Capítulo 1

1. Introducción

Las exigencias de cubrir las necesidades globales actuales, pone en un peligro latente a las nuevas generaciones debido a que enfrentarán una continua reducción de recursos no renovables. La tecnología es crucial para ayudar a desarrollar procesos más ecológicos y con menos consumo energético. Hoy en día, cada sector productivo busca soluciones tecnológicas para reducir su huella ambiental; una de estas actividades es la refinación, que se encuentra entre las más contaminantes. Un enfoque circular estricto prevé el reciclaje y la reutilización de materiales para producir el mismo material, pero con una huella ecológica menor ^{1 2}.

En la búsqueda de la eficiencia energética y la durabilidad a lo largo de la historia humana, los avances en lubricantes siempre han jugado un papel importante. Los lubricantes son esenciales en casi todos los aspectos de la maquinaria moderna ³. Actualmente, el desabasto del petróleo crudo de donde se adquieren la mayoría de los aceites lubricantes y las nuevas leyes emitidas relacionadas con el medio ambiente, son limitantes reales para las generaciones venideras ⁴. Por ello se ha convertido en un tema relevante de investigación el desarrollo de lubricantes eco amigables, que son todos aquellos lubricantes que tienen como origen alguna de las siguientes fuentes: aceites vegetales, compuestos derivados de fuentes renovables y ésteres producto de reacciones entre ácidos grasos y alcoholes o polialcoholes sintéticos.^{5 6}.

La exposición del medio ambiente a los lubricantes presenta un crecimiento exponencial, pues en la práctica los lubricantes son liberados al ambiente a través de fugas, tuberías o errores humanos. Además, se estima que indirectamente más del 50% del lubricante utilizado en todo el mundo contribuyen a la contaminación ambiental debido a la pérdida total de lubricación, por derrames y evaporación. Por lo cual es altamente deseable que un lubricante sea biodegradable y producido a partir de fuentes renovables.⁷⁸

La fricción y el desgaste son fallas mecánicas que causan graves problemas en los equipos, se estima que consumen hasta el 23% del consumo de energía mundial; se ha confirmado que una lubricación ideal produce un mayor tiempo de vida útil en las piezas mecánicas, reduce el consumo de energía e incrementa su eficiencia. Los lubricantes tienen un impacto significativo en los sistemas mecánicos, equilibrando la presión interfacial, coadyuvando al enfriamiento en dispositivos, mejoran la estabilidad, minimiza el coeficiente de fricción y el desgaste^{9 10}.

Existen dos procedimientos estándar para reducir la fricción cinemática ya sea formando superficies ideales mediante el uso de un lubricante que separe las superficies o por partículas que disminuyan el coeficiente de fricción como pueden ser los lubricantes sólidos. Ambos procedimientos son tan antiguos como prehistóricos.¹¹

Los agentes antidesgaste operan mediante un proceso de interacción química con las superficies, proporcionando una película que evitara el contacto entre las dos superficies en condiciones de alta carga. Los inhibidores de desgaste son utilizados cuando las cargas son elevadas¹².

En los últimos años se han multiplicado las investigaciones que se enfocan en el estudio de nanomateriales sólidos debido a su capacidad de mejorar considerablemente el desempeño en condiciones de fricción y el desgaste al ser utilizados como aditivos en lubricantes. Ejemplos de estos aditivos sólidos son: MoS₂, WS₂, grafeno y fullereno. Utilizando una concentración del 2% en peso de estas nanopartículas en formulaciones lubricantes, es posible obtener una disminución del 10 al 30 % en la pérdida de volumen por desgaste.¹¹

El desgaste y la corrosión son las dos principales causas de fallas en equipos mecánico y que producen el deterioro de piezas en equipos mecánicos. La corrosión es uno de los problemas más difíciles de resolver, especialmente en la industria petroquímica y el gas¹³. Durante el proceso de fricción, los compuestos heterocíclicos como el tiadiazol y la trimercaptotriazina se descomponen y reaccionan químicamente en la superficie de metal formando una película protectora rica en carbono y azufre. Estos compuestos poseen una excelente capacidad de carga, resistencia a la corrosión y antioxidantes, permitiendo que un lubricante cumpla con ciertos parámetros en los equipos mecánicos y el entorno¹⁴.

La corrosión es un fenómeno natural que le ocurre a la mayoría de los metales debido a la interacción con el ambiente, buscando alcanzar un estado más estable en forma de óxidos, carbonatos, sulfuros, etc. La corrosión es imposible de erradicar; por ello, la ciencia y la ingeniería de corrosión se enfocan en controlarla en lugar de prevenirla ¹². La velocidad de los efectos corrosivos varía entre metales. En general, el acero al carbono es el metal más utilizado en aplicaciones industriales y es parcialmente empleado en el sector petroquímico, debido a su bajo costo y propiedades mecánicas favorables. No obstante, el acero al carbono presenta desventajas en la producción y transporte del petróleo crudo, especialmente cuando se expone a soluciones ácidas, empleadas en diversas aplicaciones como: descalcificación, limpieza ácida, decapado y acidificación de pozos petroleros¹³.

Las moléculas que contienen una estructura de imidazol son bien conocidas como inhibidores de corrosión. Estas moléculas son parte integral de muchos productos naturales, fármacos terapéuticos, agroquímica y la industria de la lubricación. Es por lo que el desarrollo de nuevos métodos sintéticos ha traído un gran interés ¹⁴. En los últimos años, se han reportado una variedad de catalizadores magnéticamente reutilizables para la síntesis de derivados de imidazol. En el 2012, Safari et al. presentó un procedimiento altamente eficiente para la síntesis de imidazol 2,3,5-trisustituido mediante la reacción de tres componentes, en una reacción in situ, con 1,2-dicetona con un aldehído y acetato de amonio, en presencia de partículas de magnéticas Fe₃O₄ bajo irradiación ultrasónica.¹⁵

Capítulo 2

2. Marco Teórico

La tribología es la ciencia que estudia la lubricación, los mecanismos de fricción y el desgaste de un par mecánico en movimiento relativo, así como fenómenos relacionados como la adhesión, la fricción y el desgaste.^{16 17} La caracterización con pruebas tribológicas es esencial para evaluar el rendimiento de desgaste, su vida útil y el costo de la parte mecánica si no tiene un lubricante idóneo, ya que estas pruebas permiten identificar las condiciones óptimas de funcionamiento y prevenir fallos prematuros.

Un lubricante comúnmente se compone de diferentes tipos de aceites base, como minerales (API Grupo I, II y III) y sintéticos (API Grupo IV y V) según su estructura química. Los aceites de base mineral son los más utilizados en la industria metalurgia.¹⁸

19

De entre las bases minerales una de las bases que presenta una alta flexibilidad de uso en la actualidad por contar con un amplio rango de viscosidades a diferencia del Grupo III y a la vez mantener un mejor desempeño oxidativo que el Grupo III son los aceites del Grupo II, o también llamados Aceites hidrotratados por haber sido sujetos a un proceso de hidrogenación. Los poli- α -olefinas (PAO) presentan propiedades óptimas como viscosidad, fluidez a bajas temperaturas, estabilidad oxidativa, incoloro y no son tóxicos, sin embargo, los PAOs presentan poca solubilidad con aditivos convencionales, es por ello por lo que a menudo se mezclan con ésteres (Grupo V), para mejorar su estabilidad.¹⁰

Un lubricante está diseñado para ser utilizado durante un tiempo prolongado, minimizando la corrosión y el deterioro de los materiales metálicos con los que entra en contacto. Por esta razón, se integran diferentes tipos de aditivos lubricantes. La síntesis de estos aditivos presenta una alta complejidad, lo que complica su preparación y almacenamiento, e incluso puede generar problemas de salud para el operario durante

su síntesis. Existe una necesidad urgente de desarrollar nuevos aditivos con compuestos verdes para optimizar y mejorar los aditivos antidesgaste, así como para preparar modificadores de fricción con una composición simple, alta estabilidad, baja fricción y prevención de la oxidación.^{20 75}

La solubilidad de los aditivos en un aceite base está determinada por sus estructuras moleculares complejas y su tamaño. Si una parte de estas estructuras contiene alquilos largos o ramificaciones, se promueve la formación de una tribopelícula antidesgaste.^{21 22}

23

Un aditivo debe mejorar las propiedades y características físicas de un lubricante. En estudios recientes, las nanopartículas utilizadas como aditivos en lubricantes han demostrado ofrecer grandes beneficios debido a su tamaño. Algunos de los mecanismos propuestos que explican su efectividad son: el efecto rodamiento, donde las nanopartículas forman películas físicas que compensan la pérdida de material, y la creación de una capa protectora entre las áreas de fricción por las nanopartículas más pequeñas.²⁴.

2.1 Anticorrosivos

Los aditivos inhibidores de corrosión de interfase son compuestos químicos con la habilidad de evitar el contacto del oxígeno con las superficies formando una capa química protectora sobre la superficie del metal haciendo frente al proceso electroquímico, usando un bloqueo selectivo donde se lleva a cabo una semi reacción redox, evitando el flujo de especies iónicas y con ello deteniendo el proceso de corrosión^{25 26}. Los inhibidores de corrosión pueden clasificarse según el mecanismo de inhibición como anódicos, catódicos y mixtos^{5 27}.

La mayoría de los inhibidores de corrosión son compuestos químicos orgánicos con propiedades poco favorables, como una baja solubilidad, volátiles y tóxicos. Actualmente, estos compuestos se encuentran sujetos a regulaciones ambientales más estrictas, situación que ha llevado a valorar nuevas alternativas. Investigaciones recientes

muestran el uso de aditivos iónicos derivados de heteroátomos de nitrógeno que han mostrado excelentes propiedades electroquímicas y facilidad de reciclaje^{28 29}. Estos aditivos normalmente son basados en mezclas de aminas, aminas alquídicas o una emulsión de ésteres de ácidos grasos insaturados y saturados. Estos aditivos se han establecido en el mercado durante los últimos 20 años, ya que son eficientes y rentables.^{30 31}

Algunos de los mejores inhibidores de corrosión son compuestos orgánicos heterocíclicos derivados de heteroátomos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre. Los heterociclos con cuatro átomos son considerablemente menos estables debido a la tensión del anillo, mientras que los de cinco átomos en adelante son más estables. Si la molécula heterocíclica contiene dos o más átomos de nitrógeno, proporcionan una mayor inhibición de corrosión, ya que su densidad de electrones se puede donar fácilmente al metal por medio ácido o alcalino produciendo una protonación o deprotonación, el resultado de un desarrollo de cargas (positivas o negativas).³² Si la carga es positiva, el heteroátomo se adsorberá por interacción electrostática en la superficie del metal³³. Otro grupo funcional son las cadenas alquílicas largas, que proporcionan una mejor protección debido a la fuerza intermolecular por sus cargas en los dipolos.

Uno de los compuestos heterocíclicos más estudiados como inhibidor de corrosión es el imidazol, que suprime eficazmente los procesos anódicos, logrando una inhibición del 97% en el acero al carbón. El imidazol se ha convertido en una referencia debido a su baja toxicidad y su capacidad para reducir la velocidad de corrosión. Sus pares de electrones solitarios en el nitrógeno facilitan la absorción del compuesto en la superficie del metal.³¹

Los imidazoles sintéticos cuentan con una buena estabilidad térmica, pero también están presentes en muchos fungicidas y medicamentos. La presencia de nitrógeno en un anillo da como resultado un donante que es capaz de unirse selectivamente a especies catiónicas por ello el imidazol y sus derivados, son excelentes sensores de iones metálicos³⁴

El imidazol se ha utilizado como base para la síntesis de una gran cantidad de compuestos con actividad biológica. Además, se encuentra en muchos compuestos naturales de importancia comercial. Es un heterociclo plano de cinco átomos con dos nitrógenos en las posiciones 1 y 3 (Fig.2.1). Todos los átomos del heterociclo presentan una hibridación sp^2 (tiene 6 electrones pi), por lo cual el anillo tiene una apreciable energía de resonancia³⁵

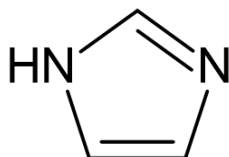


Figura.2.1 Estructura molécula imidazol

La síntesis de heterociclos se producen in situ (dentro de la reacción) a partir de electrófilos. Los heterociclos más fáciles de sintetizar son los de 5 o 6 átomos, esto debido a que si están saturados (alifáticos) son termodinámicamente favorables y si son insaturados (con dobles enlaces) pueden ser aromáticos, lo cual los hace ser más estables.³⁶ Su síntesis se puede realizar con una gran variedad de grupos funcionales, como son: aldehídos, hidroxilos, cetonas, aminas, ciano y amidas.³⁷

El imidazol fue sintetizado por primera vez por Heinrich Debus en 1858. La síntesis del imidazol comenzó utilizando glicoxal y formaldehído en presencia de amoníaco, lo que produjo imidazol como producto final, inicialmente conocido como glicoxalina.³⁸ Sin embargo, en 1960, Drefahl y Herma modificaron la reacción nombrándola Debus-Radziszewski-Japp, siendo la más utilizada actualmente para la formación del anillo. Esta modificación se basaba en reemplazar un equivalente de amoníaco por una amina, formando así imidazoles 1,2,4,5-tetrasustituidos disueltos en agua (Fig.2.2).³⁹

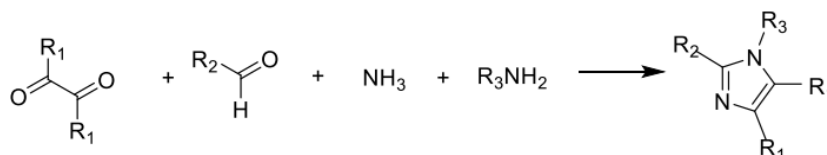


Figura.2.2 Síntesis de sales de imidazolio 1,2,3,4,5-pentasustituidas.

2.2 Catalizador Metálico para la Síntesis de Heterociclos de Imidazol

En búsqueda de incrementar la eficiencia de las síntesis de heterociclos de imidazol, mediante la reducción del tiempo de reacción y el consumo de energía, se utilizan catalizadores. No obstante, los catalizadores empleados son una fuente importante de desechos que contiene metales y su eliminación puede plantear desafíos ambientales y económicos.⁴⁰

El uso de catalizadores homogéneos destaca por su alta actividad catalítica en el proceso químico debido a su solubilidad en el medio de la reacción. Estas características mejoran la accesibilidad del sustrato al sitio catalítico, sin embargo, la separación de la mezcla concluida la reacción implica pasos adicionales de purificación para evitar la contaminación. Para superar este desafío, los catalizadores homogéneos se inmovilizan en materiales de soporte, como el sílice inorgánico y polímeros orgánicos⁴¹.

Las partículas de magnetita son uno de los minerales más abundantes en la tierra, por lo que han sido altamente estudiadas debido a su propiedades químicas y magnéticas como su forma, tamaño, funcionalidad superficial, hidrofobicidad y carácter supermagnético y su aplicación a nivel nanométrico.⁴² Las nanopartículas de magnetita se pueden preparar con diferentes métodos como sol-gel, síntesis hidrotermal y coprecipitación, este método es considerado uno de los más usados, por su fácil operación.⁴³ Sin embargo, este método a menudo presenta una distribución de tamaño irregular y la desaparición de las propiedades magnéticas.⁴⁴

En los últimos años, la síntesis de catalizadores superparamagnéticos nanoparticulados ha demostrado un amplio aprovechamiento en diversas reacciones orgánicas, aportando grandes beneficios a la industria. Entre estos beneficios se incluyen la reducción de tiempos, la optimización de costos, la disminución de la toxicidad, la producción de reacciones más limpias y la ampliación de las posibilidades de reutilización del catalizador (reutilizables hasta en cinco ocasiones). Por ello, los ensambles en heterociclos con

diversos grupos funcionales utilizan catalizadores metálicos se presentan como una buena opción.^{45 46}

El desarrollo del catalizador se integrará en la síntesis para obtener heteroátomos de nitrógeno. Se espera que si el heterociclo contiene dos o más átomos de nitrógeno, proporciona una mayor inhibición de la corrosión.⁴⁷

La formación de un núcleo coraza en las nanopartículas de óxido de hierro es crucial para prevenir problemas como la oxidación, la erosión ácida y la agregación de las partículas. Sin este recubrimiento, los cationes Fe^{2+} presentes en la magnetita se oxidan fácilmente, lo que lleva a una pérdida de magnetización y a la transformación de la magnetita en magnemita. Además, las nanopartículas de magnetita tienden a agruparse y no se dispersan bien en agua y disolventes orgánicos. También es difícil unir moléculas orgánicas a su superficie debido a la escasez de grupos hidroxilo. El núcleo coraza no solo evita estos problemas, sino que también mejora la estabilidad de las nanopartículas en entornos ligeramente alcalinos y permite su funcionalización para mejorar la capacidad de unión a otros sistemas.⁴⁸

En algunos casos, las partículas metálicas son recubiertas con una capa de sílice de unos pocos nanómetros de espesor mediante hidrólisis de alcóxidos de silicio, como el tetraetoxisilano (TEOS). Se ha demostrado que las partículas metálicas en estos catalizadores recubiertos de sílice muestran una buena tolerancia a la sinterización, incluso a altas temperaturas, debido a que las nanopartículas metálicas están cubiertas con capas de sílice.⁴⁹ Para el ensamblaje molecular, el recubrimiento de sílice conduce a una superficie hidrófila, aunque presenta una ligera disminución de la magnetización de saturación. La adición de una capa de recubrimiento de SiO_2 ayuda a reducir la agregación y mejorar la estabilidad coloidal de las nanopartículas de óxido de hierro en solución, mediante la modificación de la superficie con materiales no magnéticos como la sílice.^{50 51} Esta capa no magnética reduce la interacción dipolar magnética entre las nanopartículas, lo que ayuda a lograr una dispersión estable en un medio líquido.

Además, la capa de sílice protege a las nanopartículas de la erosión en una atmósfera ácida y presenta una gran cantidad de grupos -OH en su superficie.⁴⁸

Los carbenos N-heterocíclicos (NHC) son buenos ligantes de fosfinas, siendo unos de los mejores ligandos versátiles para metales de transición por su fuerte propiedad de donante σ y la facilidad de modificar estructuras, en el diseño de catalizadores homogéneos y heterogéneos.^{52 53 54} Los NHC se unen a los centros metálicos con más fuerza que las fosfinas, haciéndolos más estables al aire, la humedad y el calor en muchas reacciones orgánicas.

Los procesos químicos que utilizan catalizadores ácidos altamente solubles requieren separar el catalizador después de la reacción debido a su alta toxicidad y corrosividad. Sin embargo, el ácido fosfomolibdico soportado en sílice (PMA-SiO₂) es un catalizador heterogéneo ecológico que ha demostrado ser muy eficiente para la síntesis de quinolinas y esteres. Este catalizador es importante desde el punto de vista medioambiental porque funciona en condiciones heterogéneas, tiene baja toxicidad y alta estabilidad.^{55 56}

El ácido fosfomolibdico (PMA) es una forma única de molibdeno que se ha utilizado extensivamente como catalizador en varios procesos. La impregnación de ácido fosfomolibdico en sílice genera sitios ácidos de Lewis en la superficie. Además, el uso de nanopartículas de ácido fosfomolibdico aumenta la acidez dependiendo del tamaño de las partículas.^{57 58}

2.3 Inhibidores de Desgaste

Un lubricante está diseñado para reducir la fricción y el desgaste entre dos superficies que entran en contacto. En algunos sistemas el uso de lubricantes como aceites o grasas, no son útiles, por su riesgo a contaminar un alimento, medicamento, productos químicos u otros bienes sensibles. Cuando se implementan en aplicaciones mecánicas de alta carga y con temperaturas extremas, regularmente utilizan un lubricante sólido o

inhibidores de desgaste como aditivos, éstos forman una capa protectora mejorando la lubricación y prolongan la vida útil de los componentes mecánicos.^{59 60}

Los dicalcogenuros de metales de transición (TmS_2 , $Tm = Mo, W, Nb$ y Ta) son conocidos como excelentes lubricantes, no solo reducen la fricción, sino además soportan cargas más altas que un lubricante convencional.⁶¹ Las propiedades tribológicas de estos materiales forman nano estructuras en forma de esferas, conocido como efecto cojinete.⁶²

Otras investigaciones se han orientado al estudio de compuestos iónicos en lubricantes. Clasificados como novedosos y prometedores en muchos campos, entre ellos su uso como aditivos para lubricantes antidesgaste, estos compuestos están formados por sales con cationes y aniones, cuentan con propiedades peculiares como baja inflamabilidad, volatilidad insignificante, alta estabilidad térmica y química⁶³ ya que forman una película que se adsorbe eficazmente en el metal por su polaridad inherente. Los compuestos más utilizados como cationes en la lubricación son imidazol, amonio, piridino y fosfino, mientras que los aniones son cloruros, bromuros, boratos, hexafluorofosfato, etc.⁶⁴ Estos compuestos son considerados biocompatibles o como compuestos de la química verde.

La mayoría de los estudios como aditivos iónicos se han concentrado en hexafluorofosfato de imidazol y tetrafluoroborato de imidazol conteniendo diferentes grupos alquilo, no provocando ningún daño o toxicidad en los sistemas biológicos. Algunos estudios informan que las propiedades del hexafluorofosfato son mejores que tetrafluoroborato^{65 66}.

Los aditivos iónicos han mostrado buenas propiedades tribológicas y triboquímicas, ya que mediante el estudio del desgaste en una superficie y la composición química de la película resultante es posible comprobando su eficiencia.⁶⁷ La triboquímica se centra en el estudio de las reacciones químicas desencadenadas por las condiciones tribológicas en las cuales se produce el contacto de sustancias químicas que contienen P, S, N, B Mo y grafeno con las superficies. Los aditivos iónicos presentan múltiples estructuras y han demostrado sus efectos inesperados como aditivos lubricantes, alcanzando un buen desempeño con cargas de hasta 392 N.⁶⁸ Un aditivo es compatible con un lubricante de

naturaleza hidrofóbica por sus largas cadenas y sus instauraciones, mostrando con ello un mejor desempeño.^{69 66}

2.4 Funcionalización del Grafeno

Los lubricantes sólidos disminuyen el coeficiente de fricción, debido a sus propiedades inherentes de fácil cizallamiento entre las capas que los conforman. El grafito es ampliamente utilizado como un lubricante sólido debido a su capacidad para reducir la fricción en superficies en movimiento. Está compuesto de átomos de carbono dispuestos en capas, las cuales están unidas por fuerzas de Van der Waals, que son más débiles que los enlaces covalentes, y es esta fuerza la que permite que las láminas se deslicen entre sí sin romperse. En condiciones de baja presión o altitud, la cohesión entre las capas de grafito disminuye, sin embargo, cuando se encuentra en presencia de humedad o vapores orgánicos se favorece su cizallamiento.^{70 71}

Los materiales que están conformados en capas bidimensionales (2D), como grafito, grafeno, nitruro de boro hexagonal, bisulfuro de molibdeno y otros 2D, son considerados como lubricantes sólidos, debido a su estructura única que comprende una intracapa covalente fuerte y una débil interacción entre capas.⁷²

En el 2004 el grafeno se conoció con sus notables propiedades una conductividad eléctrica mejor que cualquier otro material, el material más fino (solo un átomo de grosor) y más fuerte que el acero. El grafeno presenta usos increíbles como en paneles solares, pantallas táctiles, aparatos biónicos, etc.⁷³

El gran éxito del grafeno en la industria ha provocado el desarrollo de múltiples procesos de fabricación, estableciéndose en cientos de empresas alrededor del mundo que ofrecen grafeno en polvo, pastas o dispersiones. Esto ha provocado el hallazgo de grafeno falso, como una mezcla entre grafeno, grafito y otros productos carbonosos. Uno de los estándares rigurosos es la comprobación de su temperatura máxima con la técnica de termogravimetría, arrojando la descomposición del grafito en un rango de entre 841-949°C, el grafeno de 659-713°C y el óxido de grafeno de 558-616°C.⁷⁴

La modificación en la superficie de materiales carbonosos como es el grafeno, por el método de funcionalización covalente ha demostrado una eficiencia de transferencia de calor por interfaces a través de las moléculas funcionales.⁷⁵ Estos materiales atraen la atención como aditivos lubricantes debido a su alto módulo elástico, al integrar el Grafeno Oxidado funcionalizado se ha demostrado una reducción en el coeficiente de fricción y en el diámetro del punto desgaste que se reduce en un 49.5% en un aceite PAO y un 22.7% en un aceite mineral, comparando con los aceites base sin material funcionalizado.⁷⁶

El grafito analizado en una escala nano está conformado por finas capas de grafeno. Comúnmente el grafeno se obtiene a partir de la exfoliación de capas de grafito. En los últimos 10 años, algunas investigaciones han optado por obtener GO a partir de desechos urbanos, principalmente de neumáticos.⁷⁷ A diferencia del grafito, el grafeno no es dispersable en formulaciones de base oleosa.

En la funcionalización del grafeno o el óxido de grafeno (GO), se pueden utilizar métodos de funcionalización covalente y no covalente, para conseguir una dispersión estable. El método de funcionalización covalente se basa en las reacciones entre los grupos oxigenados presentes en el GO y otros grupos funcionales orgánicos. Mientras que el método de funcionalización no covalente se basa en la integración electrostática, sin alterar la estructura química.^{78 76}

Las partículas inorgánicas han demostrado ser potentes aditivos lubricantes que pueden trabajar a altas temperaturas.⁷⁹ A pesar de sus excelentes propiedades tribológicas, cuentan con una pobre dispersión en bases oleosas, siendo necesario la funcionalización de estas partículas. Esto se logra añadiendo nuevos grupos funcionales como el grupo tiol (azufre), ácido carboxílico y amina, para este caso en particular. De lo contrario el grafito presentará precipitación acumulando en poco tiempo hojas de grafeno que pueden afectar sus propiedades.

El uso del azufre en altas concentraciones provoca la corrosión de los metales y por ende la pérdida de superficie. El remplazo de piezas mecánicas afectadas suele ser muy costoso para la industria.⁸⁰ Sí se utiliza un porcentaje correcto de azufre para colocar en los moldes, se puede contribuir a aumentar su vida útil hasta en un 50 %, cosa que

repercute en un impacto económico. El grafeno funcionalizado con azufre es un candidato natural para cubrir estas necesidades de lubricación y permanencia, en unas concentraciones inferiores al 1%, evitando además la suciedad y la corrosión de los moldes metálicos.⁸⁰

En la industria del vidrio es común el uso de desmoldantes a base de grafito y azufre. En ellos, el grafito es utilizado como un desmoldante sólido en porcentajes superiores al 6 % y el azufre debido a su capacidad de reaccionar con las superficies formando sulfuros en los metales a altas temperaturas es empleado como aditivo. Los dos en conjunto ayudan a realizar el desmolde del vidrio que en ese punto se encuentra a más de 500°C al momento en que se inyecta el aire para formar la figura deseada.⁸⁰

La introducción de nuevas rutas de funcionalización hace posible que el grafeno y sus derivados se utilicen en una amplia gama de aplicaciones. A pesar de esto, no se han reportado muchos trabajos que involucren la funcionalización del GO para su uso como aditivo lubricante. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que el uso de aditivos lubricantes que contengan azufre, fósforo y cloro, producen un efecto positivo en la mejora de sus propiedades tribológicas, con la reducción de la fricción en circunstancias de extrema presión.⁸¹

Las moléculas orgánicas están disponibles comercialmente a bajo costo, y pueden ajustarse para optimizar su capacidad cuando reaccionan con grafeno o sus precursores, como son los compuestos de nitrógeno. El dopaje del grafeno con nitrógeno (N) introduce defectos y una alta carga positiva en los átomos de carbono cercanos. Es decir, el átomo de N tiene una geometría plana y un tamaño atómico similar al de C, lo que permite la formación de fuertes enlaces de valencia con los átomos de carbono. Los átomos de N se unen covalentemente con la red de carbono del grafeno, resultando en una estructura más estable. Esto altera eficazmente propiedades del grafeno como su semiconductividad, reactividad superficial, propiedades magnéticas, biocompatibilidad, propiedades electrónicas y estructura de bandas.^{82 83}

La funcionalización del GO con alquilamina se realiza mediante la reacción de estas con los grupos epoxi y los ácidos carboxílicos presentes en la superficie del GO, formando grupos amida.^{84 85} Este proceso aumenta la afinidad del GO con solventes orgánicos,

mejorando su dispersión en hidrocarburos a largo plazo.⁸⁶ En algunos estudios, se observó que el GO alquilado mostraba una mayor dispersión en hidrocarburos debido a su alto grado de interacción cohesiva. Esta cohesión contribuye a la estabilidad de la dispersión, lo cual es especialmente útil en la industria petrolera, donde el GO funcionalizado puede ayudar a desestabilizar emulsiones de crudo, facilitando su separación y tratamiento.⁸⁷

Los diferentes métodos para evitar la aglomeración del grafeno se dan por la modificación física, alterando las propiedades interfaciales del grafeno. El uso de diferentes surfactantes se ven afectados en presencia de grandes tensiones de corte y temperaturas locales elevadas.⁸⁸

El óxido de grafeno (GO) tiene una dispersión y estabilidad limitadas en el aceite base, restringiendo su uso. Para mejorar esto, es necesario modificar su superficie con una buena dispersión y controlar la estructura interfacial. Existen varios modificadores de superficie, como el dodecilbenceno sulfonato de sodio, el ácido esteárico, el cloruro de dodeciltrimetilamonio, el ácido oleico (OA), el monooleato de sorbitán, así como el polisorbato y otros. El ácido oleico proporciona baja fricción, bajo desgaste y también es amigable con el medio ambiente.⁸⁹

El ácido oleico es uno de los materiales más utilizados para incorporarse en aditivos con nanopartículas. Este compuesto orgánico tiene un grupo funcional polar, $-COOH$, unido a la larga cadena de hidrocarburos. Esta cadena no polar mejora la dispersión de las nanopartículas por su absorción por la gran energía superficial de las nanopartículas.

90 91

La principal razón para usar nanomateriales 2D en lubricantes es su capacidad para formar una película protectora resistente sobre los sustratos de fricción, mejorando la lubricación estructural. La formación de esta película depende del equilibrio entre tres interacciones: la interacción interfacial con los sustratos, la interacción entre los nanoaditivos que facilita una disposición densa y gruesa de la película, y la interacción con los aceites base que asegura la dispersión y evita la sedimentación de los nanoaditivos. El GO funcionalizado con AO y la octadecilamina es ideal para cumplir con estas necesidades.⁹²

2.5. Implementación de Normas Estandarizadas para la Evaluación de la Capacidad Anticorrosiva y Desempeño Tribológico en Aceites Lubricantes

Una grasa lubricante está compuesta por una dispersión de un espesante con estructura en formas de fibras o esferas, hechas de varios jabones metálicos; como requisito general son partículas sólidas pequeñas dispersas uniformemente, con la capacidad de formar un gel relativamente estable.

La prueba de corrosión establece un control en el laboratorio con el que puede ser posible identificar la causa por diferentes efectos y numerosos factores de corrosión provocados por el medio ambiente.

Las normas más utilizadas en la industria de los lubricantes son ASTM D 4048 “detección de corrosión en cobre por una grasa lubricante”, ASTM D 1748 “Protección contra el óxido del metal en cabina de humedad”, ASTM D 6138 “Determinación de propiedades preventivas de corrosión con grasa lubricante en condiciones de humedad dinámica”.

2.5.1 ASTM D 4048

Este método mide la corrosión al cobre posibles por ataque químico en una pieza lubricada, como en el uso de los rodamientos o aleaciones de cobre. Esto puede provocar fallas prematuras en maquinaria.

El método proporciona la oxidación de una placa de cobre ingresada en una grasa lubricante a una temperatura de 100° por 24 h, posterior se retirar cuidadosamente con guantes y pinzas metálicas, removiendo el exceso de grasa de la placa de cobre con papel filtro y se realiza una comparación entre las tiras de cobre estándar (Fig.2.3), inspeccionando una evidencia de corrosión por medio de comparación.⁹³

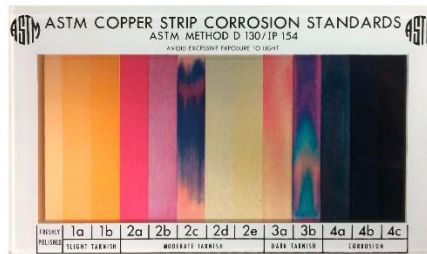


Figura 2.3. Tiras de cobre como estándar de corrosión

La interpretación de las tiras se lleva cabo de acuerdo como se presenta en la tabla 2.1., describiendo la coloración y el nivel de deslustre o corrosión.

Tabla 2.1. Coloración y el nivel de deslustre o corrosión.

Clasificación	Designación	Descripción o color
1	Leve deslustre	<ul style="list-style-type: none"> a. Naranja claro, como tira recién pulida b. Naranja oscuro
2	Moderado deslustre	<ul style="list-style-type: none"> a. Rojo claret b. Lavanda c. Multicolor con lavanda, azul o plata, o todos super puestos d. Plata e. Bronceado o dorado
3	Oscuro deslustre	<ul style="list-style-type: none"> a. Magenta con bronceado b. Multicolor con rojo y verde
4	Corrosión	<ul style="list-style-type: none"> a. Negro sin brillo b. Negro brillante

2.5.2. ASTM D 2266

Uno de los métodos para evaluar el desempeño de un lubricante es bajo la prueba de desgaste de cuatro bolas. Este método evalúa propiedades como la capacidad para prevenir el desgaste, la fricción y su soporte de carga de grasas o fluidos lubricantes.

El método consiste en colocar tres bolas de acero 12.7 mm de diámetro en una copa estándar. Posteriormente se cubren por el lubricante a evaluar. Enseguida, se coloca una contratuerca que evita el movimiento de las bolas y se presionan con una fuerza de 147 o 392 N. El lubricante se calienta a una temperatura de 75 °C. La cuarta bola se coloca en la parte superior del equipo sobre las otras tres. Esta última girara a 1200 rpm por 60 min, estando en contactó con las 4 bolas (Fig. 2.4). Terminando la prueba, se miden y se promedia el diámetro medido de las huellas de desgaste de las tres bolas de la parte inferior.^{94 95}

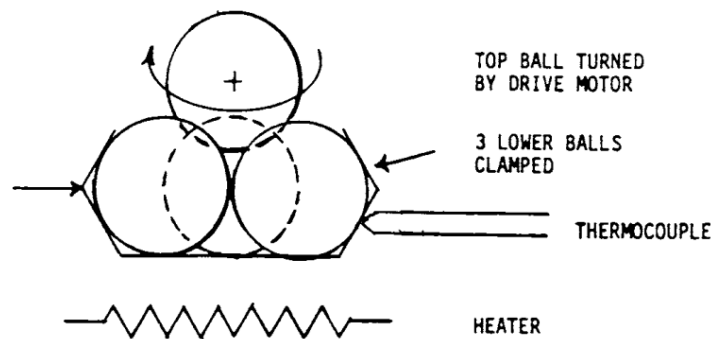


Figura 2.4 Esquema del par de contacto de la prueba de cuatro bolas ASTM D

Capítulo 3

3. Métodos y Procedimientos

3.1 Primera parte. Síntesis de compuestos anticorrosivos

1. **Síntesis del catalizador metálico:** Este paso es crucial para obtener heterocíclicos en un tiempo de reacción corto.
2. **Método de síntesis de heterocíclicos:** Compuesto por dos reacciones principales:
 - **Primera reacción:** Síntesis de 1-octadecano-2,4,5-trifenilimidazol.
 - **Segunda reacción:** Síntesis de 1,1-butano-di-2-fenil-bencimidazol.

3.1.1 Catalizador Metálico

La síntesis del catalizador está compuesta por un núcleo metálico, que en su primera capa forma un núcleo coraza mediante la funcionalización con el alcohol polivinílico, reaccionado por un cambio de pH. Posteriormente, se forma una capa protectora de SiO_2 . En esta capa protectora de SiO_2 , se realiza un ligante con cloruro de silicón e imidazol, dando lugar a la formación del área catiónica por el grupo imidazol. Finalmente, se forma un ligante con el área aniónica mediante ácido fosfomolibdico, lo que incrementa la acidez del catalizador.

El catalizador metálico se obtuvo mediante cuatro etapas:

- 1) Síntesis de núcleo coraza de hierro
- 2) Capa protectora de SiO_2
- 3) Síntesis hidrotérmica para nanopartículas de ácido fosfomolibdico
- 4) Síntesis de ligantes por el imidazol y ácido fosfomolibdico

3.1.1.1 Síntesis de núcleo coraza de hierro

En un matraz se integran $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1.3 g, 4.8 mol) en 15 mL de agua, con 2 mL de una solución al 6 % de Alcohol Polivinílico (PVA), hasta disolver por completo el PVA. Enseguida, se añade $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.9 g, 4.5 mmol) en 15 mL de agua, con una agitación constante por 30 min a 80 °C.

Transcurrido el tiempo, se añade gota a gota hexametilentetramina (HMTA, 1 mol/L) con agitación vigorosa hasta producir un sólido de color negro a un pH 10. La mezcla se calienta a 60 °C por 2 horas. El sólido se filtra y se efectúan 3 lavados consecutivos con etanol. Posteriormente el producto se seca a 80°C por 10 horas. Es aquí donde obtenemos el compuesto núcleo coraza cuyo esquema se observa en la Fig. 3.1.

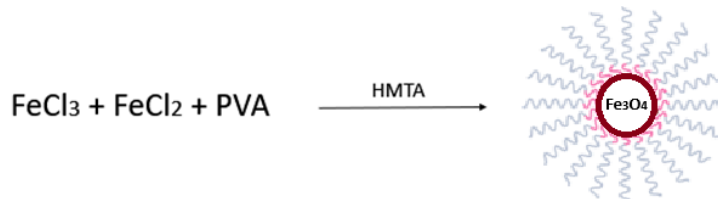


Figura 3.1. Formación de núcleo coraza

3.1.1.1.2 Capa protectora SiO_2

Una vez obtenido el núcleo coraza se integrará con Fe_3O_4 (0.5g) dispersando en 50 mL de etanol, 5 mL de agua desionizada y 0.2 mL tetraetoxisilano (TEOS), 5 mL de solución de NaOH al 10 %. Esta solución se agita por 30 min a temperatura ambiente, posterior se utilizará la acción de un campo magnético por medio de un imán para extraer las nanopartículas. Posteriormente, las partículas obtenidas son lavadas con agua desionizada y tres lavados consecutivos con etanol.⁵¹ El resultado de esta reacción es $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-nSiO}_2$, como se observa en la Fig.3.2.

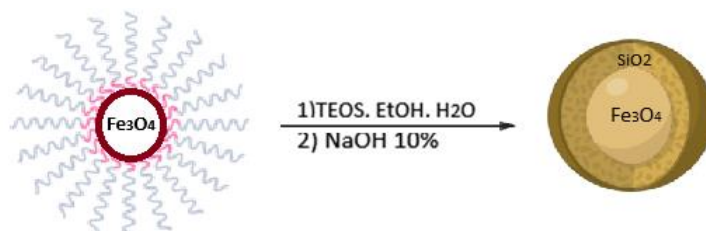
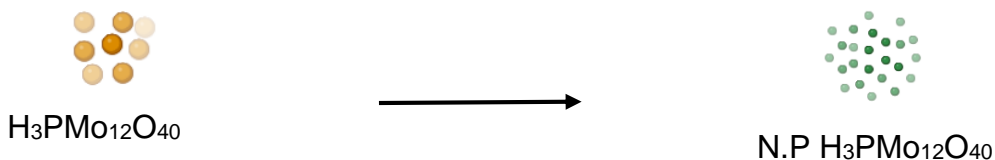


Figura 3.2. Capa protectora de SiO₂

3.1.1.3 Síntesis hidrotérmica para nanopartículas de ácido fosfomolibdico

En un proceso alterno se realiza la reducción de partículas de ácido fosfomolibdico como compuesto aniónico de la siguiente forma:

Se agregan 5 mmol (9.126 g) de ácido fosfomolibdico (H₃PMo₁₂O₄₀ o PMAb) en 50 mL n-octano, dispersándose vigorosamente por 30 min a temperatura ambiente. La dispersión se trasfiere a un recipiente, cuatro veces mayor al volumen obtenido. Se introduce en la autoclave a una temperatura sostenida de 120 °C por 12 horas. Trascurrido el tiempo, el polvo obtenido se lavará con octano y secar a 80 °C por 12 horas. Obteniendo un polvo fino verde, el cual antes de la reacción eran cristales amarillos.



3.1.1.4 Síntesis de ligantes por el imidazol y ácido fosfomolibdico

En un matraz se incorporan las partículas obtenidas de Fe₃O₄-nSiO₂ (1 g) con 3-clorotrietoxypropilsilano (1 mmol, 0.241 g), imidazol (1 mmol, 0.0680 g) en xileno (20 mL), con una agitación constante, en reflujo a 135 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno por 24 hrs. Trascurrido el tiempo de reacción, la muestra se enfría a 70 °C por 6 horas. El material obtenido por esta síntesis es Fe₃O₄-nSiO₂- Imidazol, como se muestra en la Fig.3.3.

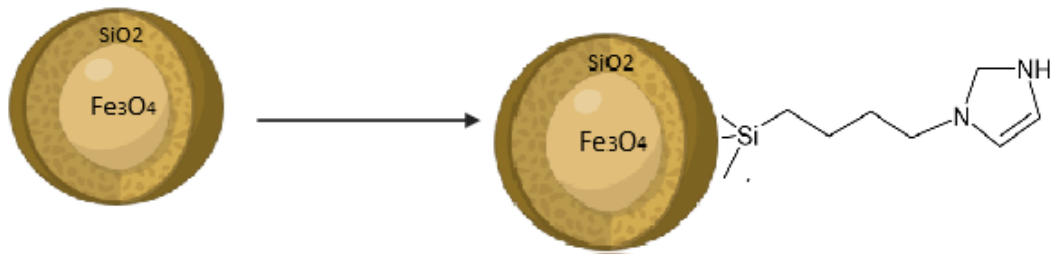


Figura 3.3 Síntesis de anclaje del imidazol

Para finalizar la sinterización del catalizador se integran las nanopartículas de $H_3PMo_{12}O_{40}$ en 20 mL de acetonitrilo con Fe_3O_4 - $nSiO_2$ - Imidazol, conformando la parte catiónica y aniónica (Imidazol y ácido fosfomolibdico respectivamente).

La mezcla se llevará a una temperatura de $120^\circ C$ en reflujo por 24 horas. Trascurridas las 24 horas, la muestra se secará a $70^\circ C$ por 6 horas. Obteniendo el catalizador Fe_3O_4 - $nSiO_2$ - Imidazol-Ac. fosfomolibdico, La síntesis se puede observar en la Fig. 3.4.

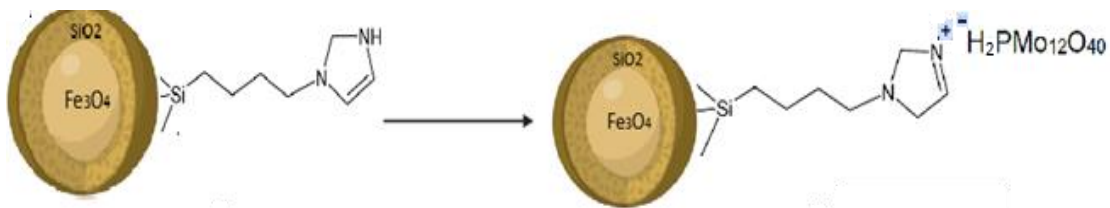


Figura 3.4 Obtención del Catalizador Fe_3O_4 - $nSiO_2$ - Imidazol-Ac. fosfomolibdico

3.1.2 Síntesis de Anticorrosivos

Los compuestos heterocíclicos constituyen una de las familias más grandes y diversas dentro de los compuestos orgánicos. En este trabajo se sintetiza como centro de la molécula un imidazol. El imidazol es un heterocíclico de cinco miembros y dos son nitrógenos. Su síntesis se puede diseñar con diferentes grupos funcionales.

Se realizarán dos diferentes síntesis para obtener una molécula que contenga el heterociclo del imidazol con diferentes ramificaciones.

La primera síntesis se obtendrá in situ, con una cadena saturada a partir de una amina, una di-cetona, un aldehído aromático y un amoniaco, como catalizador se utilizará el NH_4Cl o el catalizador metálico. Tomando como base la reacción Debus-Japp-Radziszewski⁹⁶

La segunda síntesis está compuesta por 2 reacciones, en la primera reacción se formará el imidazol in situ, con una diamina bencénica y un aldehído aromático, de la misma forma se utilizará como catalizador el NH_4Cl o el catalizador metálico.

La segunda reacción se realizará un ataque nucleofílico a partir del nitrógeno unido al imidazol sobre el carbono electrofílico unido al di-halogenuro, uniendo una molécula por cada extremo.

3.1.2.1 Primera Síntesis, obtención de 1- octadecano-2,4,5- trifenilimidazol

En un matraz de tres bocas, se agregará una mol de benzil, una mol de 4-metilbenzaldehído, una mol de acetato de amonio y una mol de octadecil amina. La reacción se llevará acabo a una temperatura de 110°C con agitación constante por 15 horas. Si se usa el catalizador NH_4Cl a una concentración del 0.5% w/w o se utilizará su equivalencia el catalizador metálico descrito en anteriormente reduciendo el tiempo de reacción. Terminada la reacción el producto se extraerá con acetona, para posteriormente evaporar o filtrar, realizando lavados con agua y cetona (1:8).^{58 96} Un esquema de la reacción de síntesis se observa en la Fig. 3.5.

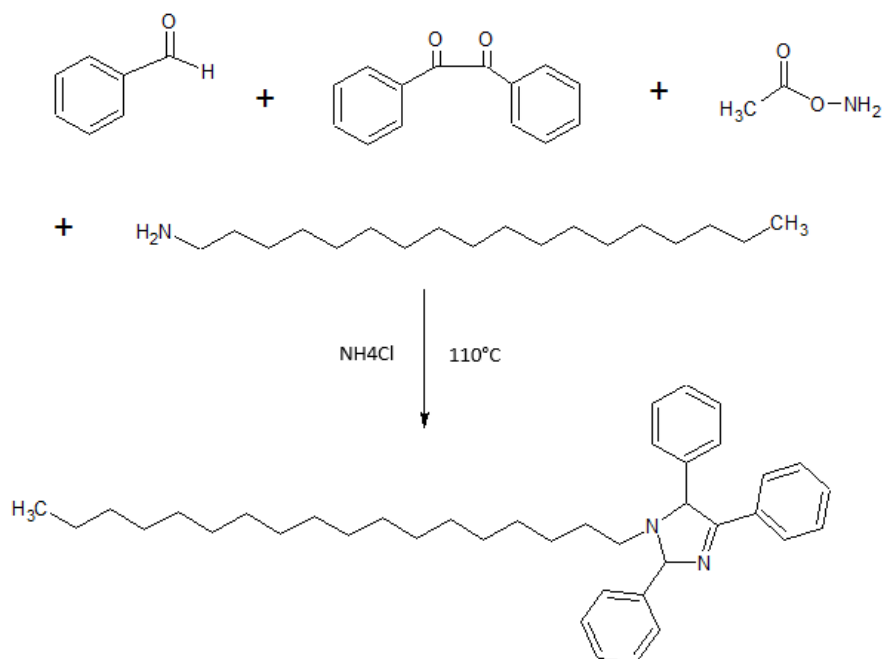


Figura 3.5. Síntesis de 1- octadecano-2,4,5- Trifenilimidazol

3.1.2.2 Segunda síntesis, obtención de 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol

La síntesis se realizará en dos pasos. Primero se sintetiza 2-fenil-bencimidazol y posteriormente se realiza una síntesis de alquilación con un halogenuro para formar 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol.

En el primer paso, se integrarán al matraz una mol de O-fenilenediamina, por mol de 4-metilbenzaldehido, como solvente se utilizan 50 mL etanol por cada 10 g de reacción a sintetizar, en presencia de NH_4Cl 0.15% w/w como catalizador o bien utilizar su equivalencia con el catalizador metálico descrito en anteriormente. La reacción en presencia de NH_4Cl se llevará a cabo por 24 horas a temperatura ambiente.

Como segundo paso, en un matraz se agregará el compuesto 2-bencimidazol obtenido de la reacción anterior, para reaccionar con una mol di-bromo butano por 2 mol de 2-bencimidazol, en presencia de trietanolamina a 60°C por 5 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se extraerá el producto con una mezcla de diclorometano y hexano (1:1),

para posteriormente purificar el producto de 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol en columnas de silica gel,⁹⁷ La ruta de síntesis se muestra en la Fig.3.6.

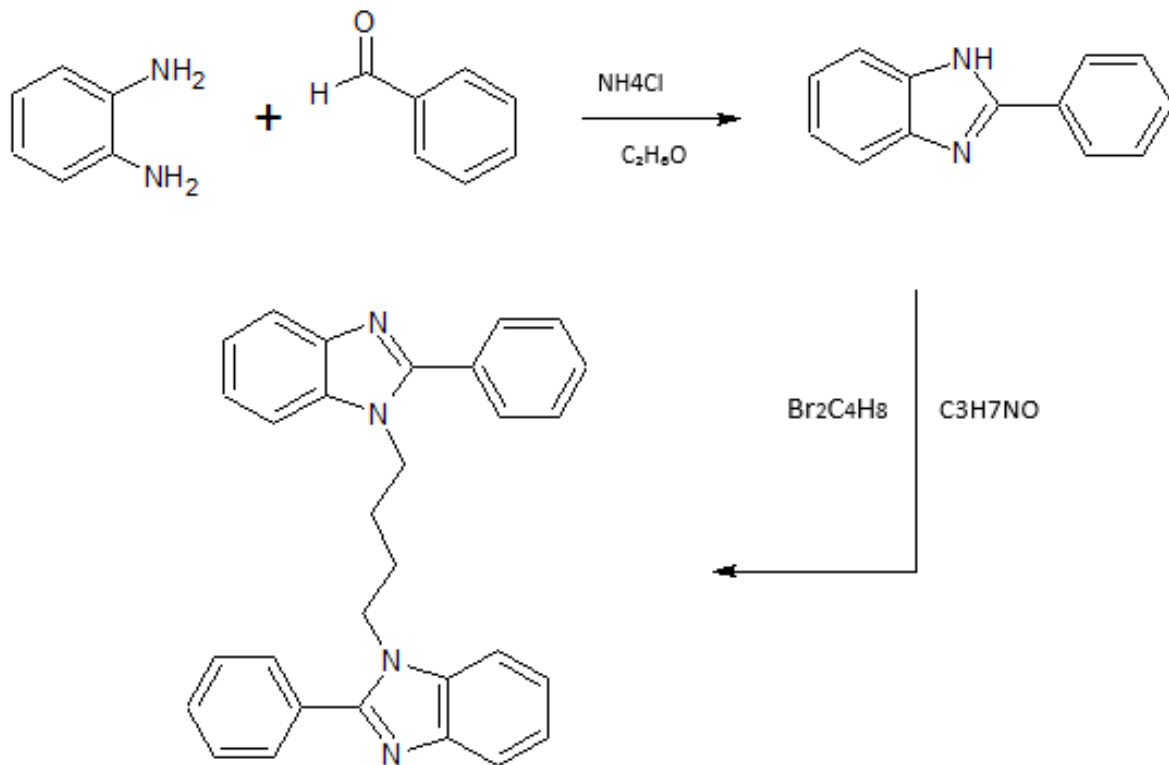


Figura 3.6 Síntesis de 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol.

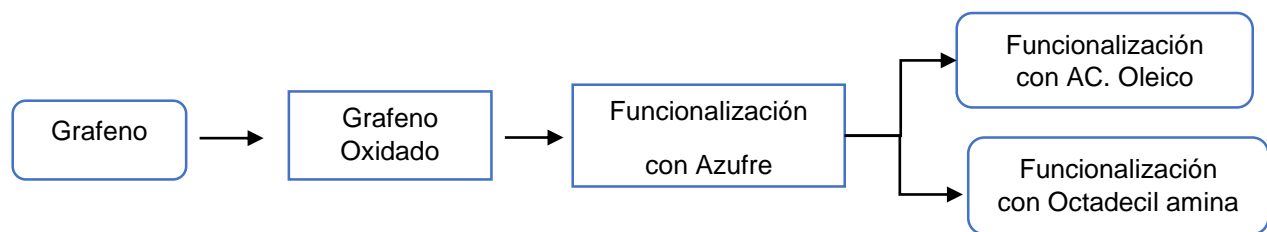
3.2 Segunda parte. Aditivos inhibidores de desgaste

La innovación en materiales nanoestructurados ha ofrecido la posibilidad de mejorar en un proceso tribológico. Un lubricante líquido o una grasa son empleados para limitar la fricción y el desgaste. Uno de los lubricantes sólidos más implementados en los lubricantes es el grafito y el Bisulfuro de molibdeno.

El lubricante sólido se encuentra en forma de polvo y cuentan con una naturaleza blanda, este lubricante actúa cuando se produce calor por fricción entre el contacto pieza por

pieza, produciendo la deformación al aumentar la temperatura, provocando una expansión térmica del lubricante.

El siguiente diagrama muestra la ruta de funcionalización del grafeno:



3.2.1 Funcionalización de grafeno

3.2.1.1 Método de Hummer's.

Para llevar a cabo la funcionalización del grafeno, es necesario someterlo a un proceso de oxidación que introduzca grupos funcionales en su superficie. Estos grupos funcionales, como epóxidos, hidroxilos y carboxilos, permiten la realización de reacciones químicas con otros compuestos, facilitando la modificación y el anclaje de diversas moléculas al grafeno.

Método:

Se añaden 100 mg de grafeno y 50 g de nitrato de sodio con 2.3 L de ácido sulfúrico, los ingredientes se mezclaron hasta obtener una temperatura de 0°C, en un baño de hielo, y manteniendo esta temperatura se integrarán 300 g de permanganato de potasio, agitándose por 2 horas.

Trascurrido el tiempo se agregan 4,6 L de agua incrementando la temperatura a 98°C con un 3% de peróxido de hidrogeno por 30 min. El proceso se culmina filtrando el material, con una pérdida del 0.34% de grafeno y la deshidratación del material.

3.2.1.2 Método Funcionalización con Azufre

Una vez obtenido el grafeno oxidado, se procede a su funcionalización con azufre. El azufre es un aditivo ampliamente utilizado en la industria de la lubricación como aditivo de extrema presión (EP). Este aditivo reacciona a elevadas temperaturas para formar una capa protectora de sulfuro en las superficies metálicas, mejorando la resistencia al desgaste y la fricción en condiciones de alta presión y temperatura.

Método:

Se incorporan en un matraz 100 mg de GO en 100 mL de una solución de 1:5 de etanol y agua respetivamente, utilizando agitación magnética por un lapso de 10 min. Trascurrido el tiempo, se agregan 5 mL de la solución S/CS₂ mezclados.

Una vez incorporadas las dos soluciones, se agitan hasta obtener una mezcla con 2 fases, una no polar que flota en la parte superior y una parte polar en la parte inferior. El matraz Erlenmeyer donde se prepara el material se coloca dentro del autoclave a una temperatura de 120°C por 12 hrs.

Posteriormente, el material producto de la reacción es lavado 3 veces con agua y enseguida 3 veces con etanol. Finalmente, el material es secado en un horno a 100°C. En la Fig.3.7 se puede observar la síntesis de GO a grafeno azufrado (GS).

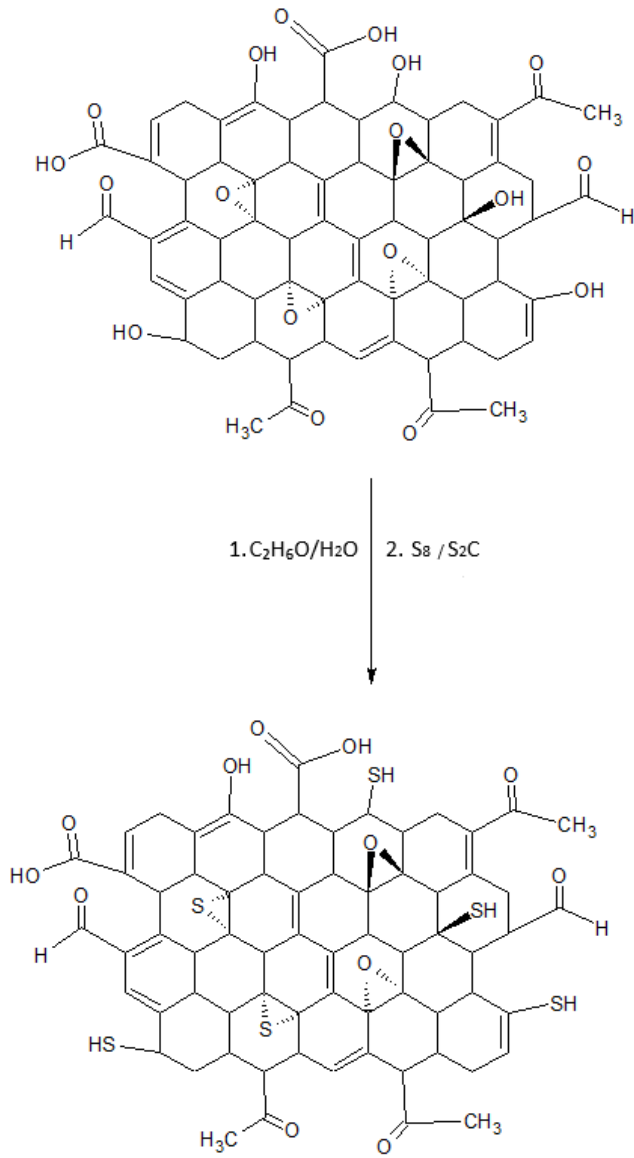


Figura. 3.7 Síntesis de GO con azufre para obtener GS.

3.2.1.3 Método de Funcionalización con Ácido Oleico

El grafeno funcionalizado con azufre no presenta una buena estabilidad de dispersión en un lubricante líquido. Por esta razón, se realiza una segunda funcionalización utilizando un ácido graso de cadena larga, como el ácido oleico. Esta segunda funcionalización mejora la compatibilidad y estabilidad del grafeno en el medio lubricante.

Método:

Se incorpora el GS y el ácido oleico 2:1 en un matraz con xileno como solvente en una agitación constante, se coloca el material a reflujo de 140 °C por 4 horas.⁹⁸

Una vez transcurrido el tiempo se incorpora el material en un rotavapor hasta eliminar el solvente. Posterior se realizan 3 lavados con hexano; una vez obtenido el sólido se someterá en un horno a 80°C para eliminar por completo el solvente. En la Figura 3.8 podemos observar la síntesis para obtener GS-oleato.

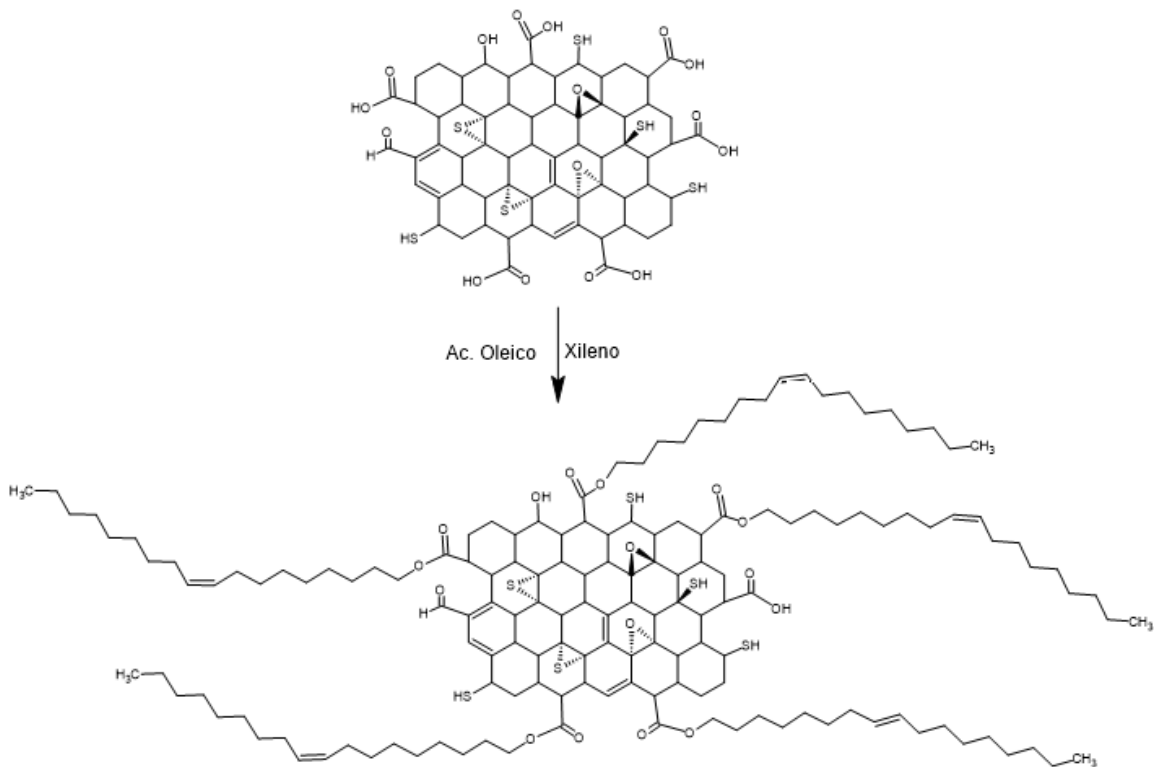


Figura 3.8. Síntesis GS con ac. Oleico para obtener GS-oleato.

3.2.1.4 Método de Funcionalización con Octadecilamina

La funcionalización del grafeno con una amina de cadena larga, como la octadecilamina, mejora significativamente la dispersión del material en un lubricante. Esta modificación permite que el grafeno se suspenda de manera homogénea en el medio lubricante.

Método:

Se agregan 0.5gr GS en un vaso de precipitado con 100 mL de una solución de etanol y agua (70:30), se deja sonicar por 10 min con una amplitud de 40%, posteriormente se agregan 1.04g de Octadecilamina, y se sonica durante otros 10 min.

Una vez transcurrido el tiempo se centrifuga a 4000 rpm por 30 min, realizando este paso por tres ocasiones con la solución de etanol agua (70:30), eliminando los residuos de la reacción. A continuación, el material se introduce a un horno de 80°C por 16 horas.

En la Fig. 3.9 se puede observar la reacción con GS y octadecil amina obteniendo G.S-octadecil amida.

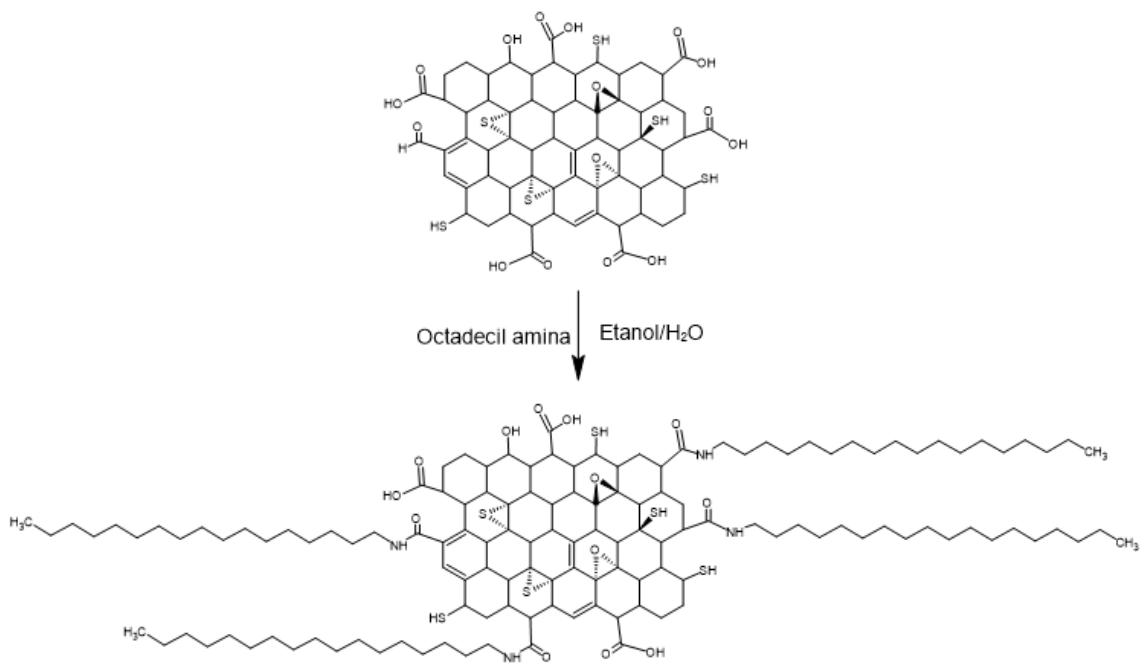


Figura 3.9 Síntesis GS con Octadecil amina para obtener GS-octadecil amida.

3.3 Equipos

Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR) se obtuvieron en un Espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum Two. El Espectrofotómetro tiene las siguientes características:

- Rango de trabajo: 4000- 550 cm^{-1}
- Detector DTGS (Sulfato de Triglicina- Deuterado)
- ATR (Reflectancia total atenuada)

Análisis de Tribología

Con el fin de caracterizar el rendimiento de un lubricante a una velocidad relativa con una carga, se seleccionó un tribómetro Ball on Disc modelo X Anton Paar. Las pruebas para la determinación del Coeficiente de Fricción se llevaron a cabo siguiendo un procedimiento consecutivo con una repetición de tres ensayos por cada muestra. La recolección de datos se realiza mediante el software InstrumX.

La evaluación de volumen de material removido por el tribómetro se realiza mediante un rugosímetro de la marca TAYLOR HOBSON modelo Surtronic 25. Este equipo mide la rugosidad bajo la norma DIN 4768, la cual exige la medición de mínimo 5 puntos a fin de determinar la rugosidad de la superficie.

Análisis de termogravimetría

Los análisis de termogravimétricos se obtuvieron de un equipo de técnica acoplada DSC-TGA de la marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter. El equipo trabaja en una atmósfera de nitrógeno en un rango de temperatura de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la recopilación de datos el equipo tiene un software de TGA-BeFlat.

Espectrofotómetro Raman

Los espectros obtenidos por Raman fueron obtenidos por un el equipo Cora 5001 Direct RAMAN de la marca Anton Paar. El equipo cuenta con dos longitudes de onda de 532 nm y 785 nm.

Litesizer

El tamaño de partículas se obtuvo por medio de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) con un equipo Litesizer 500 de la marca Anton Paar, el equipo mide la combinación de tamaños de partículas, la potencial zeta y el índice de refracción.

Cuatro bolas

Los análisis de desgaste se realizaron en el equipo Four-Ball Test Machine del modelo 89 de la marca FALEX. Con un rango de peso de 1 a 800 kg, rango de velocidad de 1 a 1800 rpm y control de temperatura programable hasta 200 °C.

Capítulo 4

4. Resultados y Discusión

4.1 Primera parte: Síntesis de Aditivos Inhibidores de Corrosión

La primera sección de este trabajo está enfocada en el desarrollo de un catalizador, compuesto por un núcleo de óxido de hierro funcionalizado, el cual fue caracterizado en cada una de sus etapas por medio de FTIR, Raman y tamaño de partículas por dispersión de luz.

Este catalizador metálico fue implementado en la formación de compuestos heterocíclicos para su uso como inhibidores de corrosión. El tiempo de reacción contra producto de la acción de este catalizador fue comparando contra el de un catalizador de cloruro de amonio.

4.1.1 Catalizador Metálico

El catalizador está compuesto por un núcleo metálico de hierro, formado por diferentes capas; en su primera capa, un núcleo coraza por la funcionalización con alcohol polivinílico, este reaccionó por un cambio de pH. Posteriormente se formó una capa protectora de SiO_2 ⁹⁹. En esta capa protectora de SiO_2 , se realizó con imidazol a través de un ataque nucleofílico al carbono electrófilo del cloruro de silicón alquilado. Dando lugar la formación del área catiónica por un grupo imidazol. Debido a que los N-heterocíclicos se unen a los centros metálicos con fuerza, los núcleos de óxidos de hierro se vuelven más estables, pudiendo resistir el contacto con el aire, la humedad y el calor de las reacciones químicas. Por último, se formó un ligante con el área aniónica mediante ácido fosfomolibdico, lo que incrementa la acidez del catalizador.

El catalizador metálico se obtuvo mediante tres etapas: 1) nanopartículas de ácido fosfomolibdico, 2) formación de núcleo coraza de hierro y recubrimiento de SiO_2 , y 3) formación de catalizador metálico (Fig.4.1).

El catalizador metálico, se utilizó en la síntesis de 1- octadecano 2,4,5- trifenil-imidazol probando su efectividad.

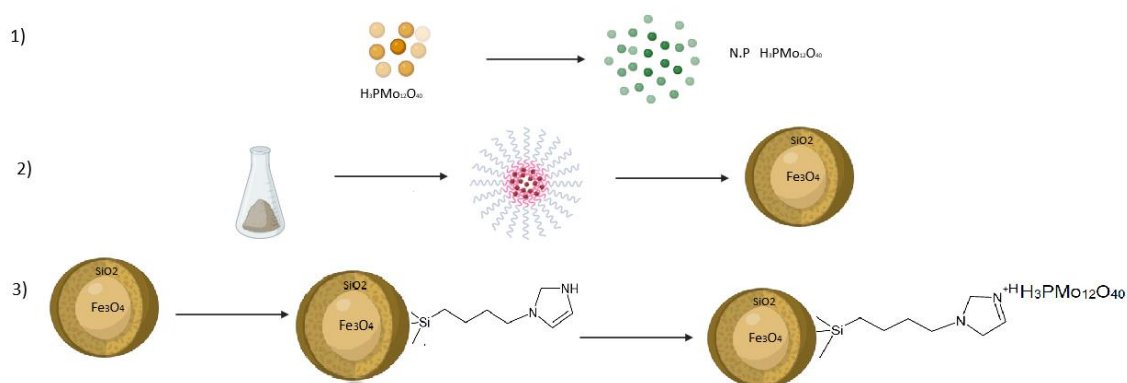


Figura 4.1. Etapas de síntesis del catalizador 1) nanopartículas de ácido fosfomolibdico, 2) formación de núcleo coraza de hierro y recubrimiento de SiO_2 , 3) formación de catalizador metálico.

4.1.1.1 Nanopartículas de Ácido Fosfomolibdico

El ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AFM) fue sometido a un tratamiento térmico en autoclave a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, transformando las partículas AFM a un tamaño nanométrico de alrededor de 220 nm de AFMⁿ. En la Figura 4.2 se observa la transformación mencionada que incluyó un cambio de color de amarillo a un verde militar¹⁰⁰.

Cuando las moléculas no se extraen antes de las 2 horas de haber culminado la reacción, estas se hidratan y se aglomeran tomando un color azul marino, alcanzando un tamaño cercano a $1\text{ }\mu\text{m}$ (1000 nm). Este tratamiento térmico es necesario para mantener las nanopartículas de toda la estructura del catalizador metálico en un tamaño similar.

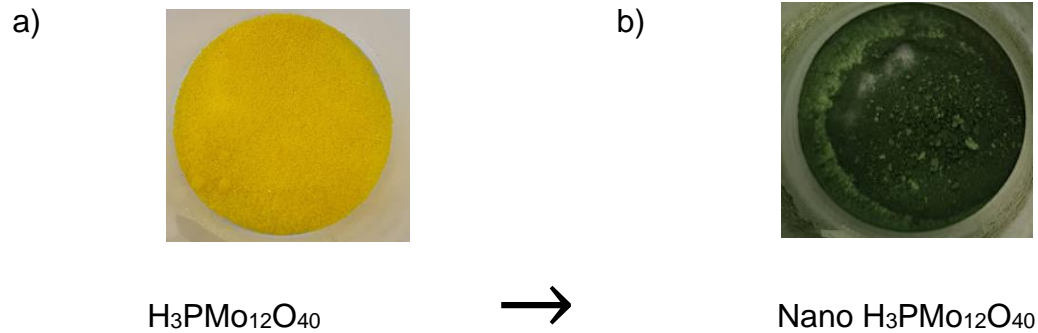


Figura 4.2 Síntesis para obtener nano partículas de ácido fosfomolibdico.

Para poder llevar cabo el análisis DLS de tamaño de partículas en el equipo Litesizer, se tomaron pequeñas muestras solubilizadas en heptano en una cubeta de cuarzo. Los resultados obtenidos fueron de un tamaño 220 nm con una polidispersidad de 37.3 %, como se observa en la fig.4.3.

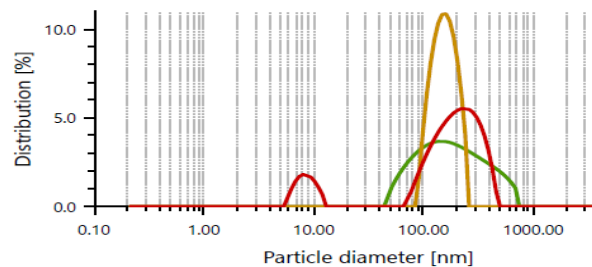


Figura 4.3. Distribución de tamaño de partículas de ácido fosfomolibdico.

4.1.1.2 Formación de Núcleo Coraza de Hierro

En la formación del núcleo coraza se utilizaron $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1.3 g), que fueron dispersados en una solución de alcohol polivinílico (PVA) a distintas concentraciones (Tabla 4.1) hasta disolver por completo el PVA. Una vez disuelto, se añadió $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.9 g) en 15 mL de agua, a una temperatura de 80 °C agitando por 30 min.

Al integrar el PVA al 6 % en distintas concentraciones, se modificó también el pH, como se muestra en la Tabla 4.1. El incremento de PVA no afecta la formación de la coraza porque al realizar los lavados de los residuos se extrae el exceso de PVA, pero si en el uso de la solución de hexametilentetramina (HMTA) para alcalinizar el material.

Trascurrido los 30 min de agitación con el PVA al 6 %, utilizando una solución de hexametilentetramina (HMTA, 1 mol/L) se dio inicio al cambio de pH hasta un valor de 8. En la Tabla 4.1 se muestran los volúmenes utilizados para alcanzar este pH. Sin embargo, para obtener un pH de 10, se utilizó NaOH al 10 % utilizando un electrodo insertado en la reacción para observar el cambio del pH en el momento correcto, debido a que la solución se va integrando por goteo.

Tabla 4.1 Concentraciones PVA y cantidad necesaria para un pH de 8.

PVA 6 %	2.5 mL	5 mL	10mL
pH	2	3	4
HMTA 1M	1.5 L	1.2 L	1 L

En la etapa de formación del núcleo coraza y alcalinización del proceso, se efectuaron 3 variaciones utilizando dos soluciones: HMTA al 1 M y trietanolamina (TEA) 1 M. Con HMTA solo se puede alcanzar un pH de 8, pero con TEA se llega hasta un pH de 10.

En la tabla 4.2 se muestra la cantidad de solución que se utilizó en las funcionalizaciones para alcanzar el pH de 10. En esta tabla se muestra, además, la nomenclatura empleada en base al volumen de solución empleada.

Tabla 4.2 Cantidad de solución para pH 10 y nomenclatura dada

<i>Funcionalización</i>	<i>Nombradas</i>	<i>Cantidad para Neutralizar pH 10 en L</i>
1	HMTA	1L (1 M) Hexametilentetramina + NaOH (solución 10%)
2	2HMTA	2 L (1M) Hexametilentetramina + NaOH (solución 10%)
3	TEA	1 L (1M) Trietanolamina

La mezcla final se calienta a 60 °C por 2 horas. El sólido se filtra y se efectúan 3 lavados consecutivos con etanol. Posteriormente el producto se seca a 80°C por 10 horas.

En la Figura 4.4, se muestra la síntesis de inicio a fin del núcleo coraza. Primero se integran los cloruros de hierro hidratados con PVA (Fig.4.4 a), posterior se alcaliniza por goteo con hexametilentetramina (HMTA, 1 mol/L) (Fig.4.4 b), alcanzando un pH como máximo de 8. Para obtener un pH de 10 se utilizó NaOH al 10 %, tomando un tono oscuro la reacción (Fig.4.4 c). Por último, se lavan y filtran los sólidos obtenidos (Fig.4.4 d).

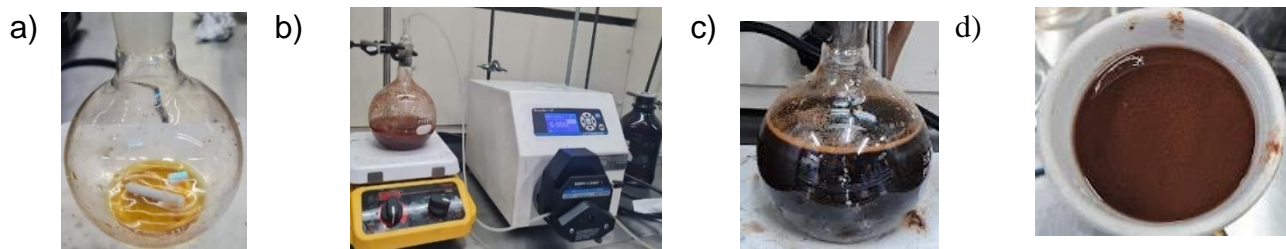


Figura 4.4. Formación de catalizador núcleo coraza a) Mezcla de cloruros de hierro con PVA, b) Alcalinización por goteo, c) pH 10 en muestras y d) Filtración de sólidos.

Una vez deshidratadas las partículas del núcleo coraza, se someten en una solución alcalina con etanol y TEOS. Dispersando las nanopartículas de núcleo coraza obtenidas (0.5 g) en 50 mL de etanol, 5 mL de agua desionizada y 0.2 mL tetraetoxisilano (TEOS) y 5 mL de solución de NaOH al 10 %. Esta solución se agita por 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se utilizará un imán que aplica un campo magnético para extraer las nanopartículas magnéticas, las cuales son lavadas con agua desionizada y tres lavados consecutivos con etanol. El resultado de esta reacción es $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-nSiO}_2$.

En la Fig.4.5, se representa la reacción de obtención de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-nSiO}_2$. El proceso de obtención se ejemplifica en la Fig.4.6, las partículas del núcleo coraza deshidratado de HMTA (Fig.4.6 a), el recubrimiento de las partículas con TEOS (Fig.4.6 b) y finalmente las partículas obtenidas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-nSiO}_2$ (Fig.4.6 c).

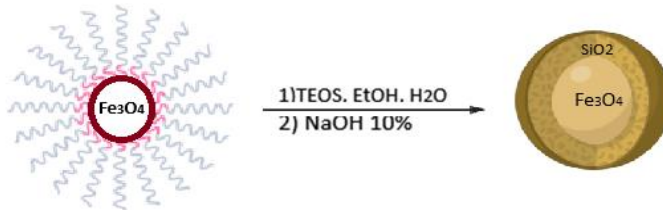


Figura 4.5 Obtención de partículas de Fe₃O₄-nSiO₂.

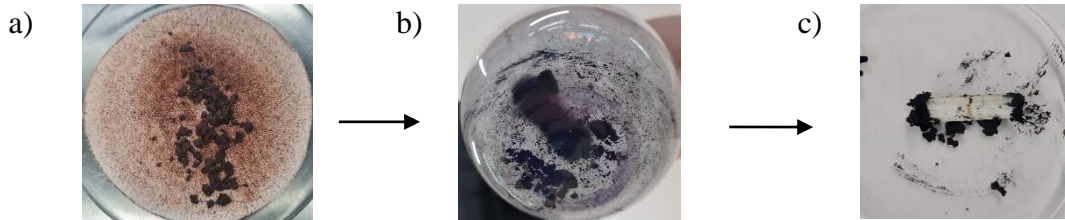


Figura 4.6. Seguimiento de funcionalización de HMA a) sólidos núcleo coraza, b) recubrimiento con TEOS y c) partículas de Fe₃O₄-nSiO₂.

4.1.1.2.1 Análisis por Espectrofotometría de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) es una técnica rápida que muestra los grupos funcionales presentes en todo compuesto orgánico o funcionalización con productos orgánicos, con un rango de 400 a 4000 cm⁻¹.

En esta etapa se realizó el análisis de FTIR para dar un seguimiento en la formación del núcleo coraza y el recubrimiento con TEOS.

Las tres funcionalizaciones muestran algunas bandas importantes en el espectro de FTIR (Fig.4.7). Los espectros presentan una absorción en los picos de 554 cm⁻¹, debido al estiramiento de enlace Fe-O en el núcleo coraza del Fe₃O₃@SiO₂. El estiramiento de Si-O se observa en la longitud de onda de 1000- 1100 cm⁻¹. Las muestras TEA y HMTA manifiestan presencia humedad, la cual se ve reflejada en los picos 3400 y 1600 cm⁻¹ ¹⁰¹.

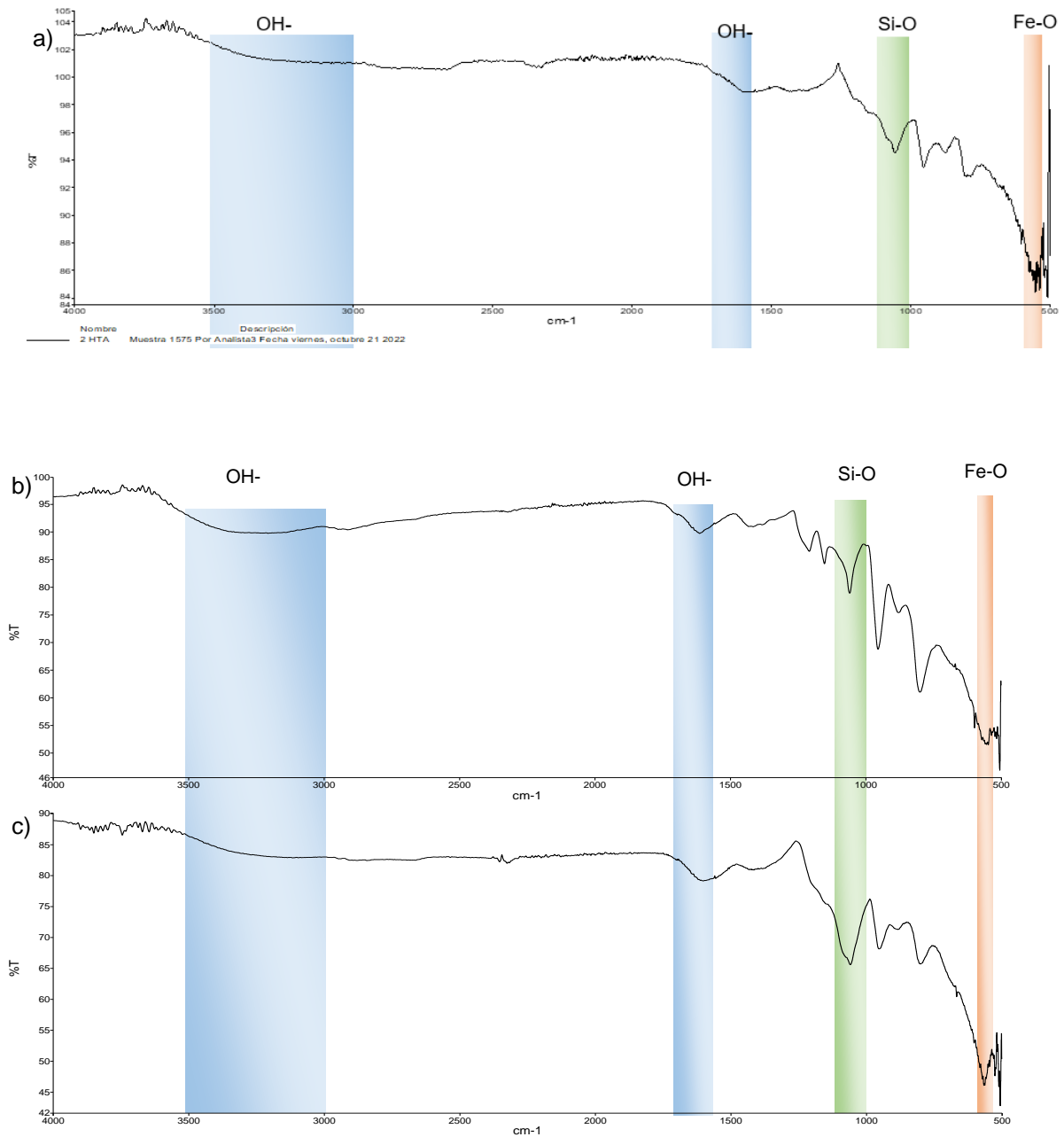


Figura 4.7. Espectros por FTIR de funcionalizaciones por a) 2HMTA, b) HMTA y c) TEA

4.1.1.3 Anclaje del imidazol y ácido fosfomolibdico

En esta última etapa se formaron los ligantes entre el área catiónica y aniónica. Iniciado con la catiónica conformada por el imidazol.

Se integró 1 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ en 0.24 g de (3-cloropropil) trietoxisilano y 0.07 g de imidazol en 20 mL de xileno, con una agitación constante y con reflujo a $135\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h en una atmósfera de nitrógeno. Trascurrido este tiempo, se enfrió a temperatura ambiente, filtrando con un imán externo para retener las partículas. El producto obtenido se lavó con xileno, eliminando con ello partículas remanentes no reaccionadas. Finalmente, el producto se secó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

En el proceso anteriormente descrito, se obtuvo el $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Imidazol. En este punto se integraron las nanopartículas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ que conforman la parte aniónica. Se adiciona 1 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Imidazol en un matraz de tres bocas con 1.8 g de nanopartículas de ácido fosfomolibdico (PMA_n) y 20 mL de acetonitrilo, en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ con reflujo por 24 horas. Trascurrido el tiempo se extrajeron las partículas con un imán externo, y se lavaron con acetonitrilo y dicloro metano. Por último, se secaron a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. La Fig.4.8 muestra los reactores empleados en la última etapa de funcionalización.

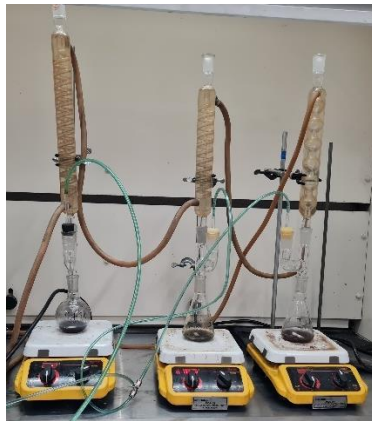


Figura 4.8. Reacción con HMTA (izquierda), 2HMTA (centro) y TEA (derecha).

Una vez deshidratado los catalizadores, se observan las partículas adheridas al agitador magnético. En la siguiente Figura 4.9, se observamos las tres síntesis a) HMTA, b) 2 HMTA y c) TEA.



Figura 4.9. Atracción magnética a) HMTA, b)2 HMTA y c) TEA

4.1.1.4 Caracterización Físicoquímica

4.1.1.4.1. Tamaño de Partículas

El tamaño de partícula es una característica crucial en los catalizadores. Los catalizadores sintetizados mostraron tamaños de partículas nanométricas, con las partículas más grandes obtenidas con HMTA y las más pequeñas con TEA, ambas con considerable polidispersidad (Tabla 4.3). Las partículas de 2HMTA destacaron por su homogeneidad, presentando monodispersidad con un tamaño promedio de 403 nm (fig.4.10).

Tabla 4.3. Tamaño de partículas de los catalizadores metálicos.

	<i>Tamaño</i>	<i>Diámetro hidrodinámico</i>	<i>Polidispersidad de las Partículas</i>
<i>HMTA</i>	923.3	1909 nm	Polidispersas
<i>2HMTA</i>	403 nm	463 nm	Monodispersas
<i>TEA</i>	237nm	21826 nm	Polidispersas

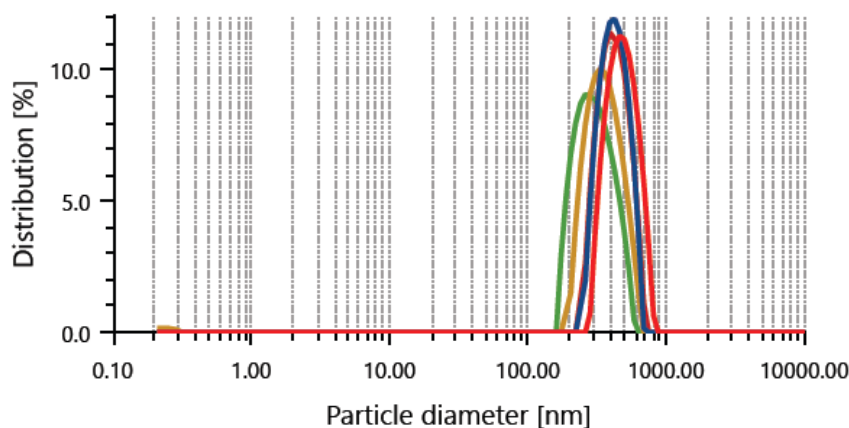


Figura. 4.10 Distribución de tamaño de partícula de 2HTMA

4.1.1.4.2 Termogravimetría.

Los análisis termogravimétricos (TGA) consisten en valorar la modificación del peso de una sustancia a medida que se eleva su temperatura¹⁰². Es un método sencillo, económico y reproducible en la cuantificación de cambios físicos y la medida de variación de masa como pérdida o ganancia de ella. Mediante esta técnica es posible evaluar la estabilidad térmica de una sustancia, mediante la determinación de los cambios de masa como producto de cambios termodinámicos. El análisis termogravimétrico se representa por medio de un termograma, la pérdida de peso o del porcentaje del peso en función del tiempo o la temperatura.¹⁰³

Como parte de la caracterización fisicoquímica se realizó una valoración de TGA de 25 a 600°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

En el termograma de TGA (Fig.4.11) se observan varios escalones correspondientes a las pérdidas de masa de los diferentes grupos funcionales que componen la funcionalización de las partículas de Fe₂O₄ presentes en la muestra. La primera pérdida de masa (Tabla 4.4), se puede relacionar con la evaporación del Ácido Fosfomolibdico que tiene un punto de ebullición de 158°C. La segunda pérdida de masa se relaciona

con el desprendimiento del Alcohol Polivinílico (Punto de Ebullición 228°C) y el Imidazol (Punto de Ebullición 256°C), lamentablemente no se consigue la resolución suficiente para discriminar entre picos específicos. Finalmente, el último escalón se relaciona con la descomposición de compuestos de carbono, como se observa en la Figura 4.11.

Tabla 4.4. Pérdida de masa de los catalizadores metálicos.

Pérdida de masa	Masa Original	Pérdida de Masa 1 Ácido Fosfomolíbico		Pérdida de Masa 2 Alcohol Polivinílico		Pérdida de Masa 3 Imidazol		Residuos [%]
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	
-- 2HMTA	13.13	0.71	5.4	0.94	7.2	1.33	10.1	77.30
--HMTA	8.04	0.54	4.1	0.6	4.6	1.59	12.1	66.04
--TEA	8.22	0.48	3.7	0.68	5.2	0.72	5.5	77.12

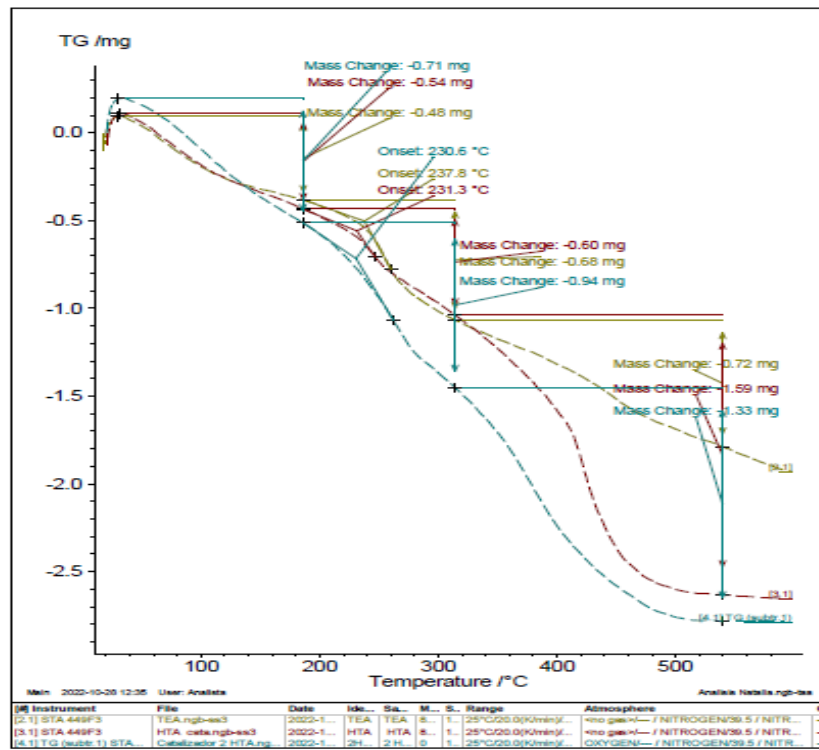


Figura 4.11. Termogramas de las muestras --HMTA, --2HMTA y --TEA.

4.1.1.4.3 Espectrofotometría de Infrarrojo FTIR.

La formación del catalizador incluye múltiples grupos funcionales, lo que hace que su caracterización mediante FTIR sea compleja.

Las partículas Fe_3O_4 funcionalizadas muestran algunas bandas importantes. Los espectros presentan una absorción en los picos de 554 cm^{-1} , debido al estiramiento de enlace Fe-O, en el núcleo coraza del $\text{Fe}_3\text{O}_3@\text{SiO}_2$. El estiramiento de Si-O se observa en la longitud de onda de $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$.

El heterociclo obtenido del imidazol exhibe su estiramiento C=N en la longitud de onda de 1546 cm^{-1} . El enlace del ácido fosfomolibdico se presenta con un estiramiento Mo-O-Mo a $789, 856$ y 954 cm^{-1} y de P-O a 1057 cm^{-1} . Como se observa en la fig.4.12.

Los Espectros de los catalizadores HMTA y TEA presentan una correlación con respecto al espectro de 2HMTA de 98.7 y 99.44 respectivamente.

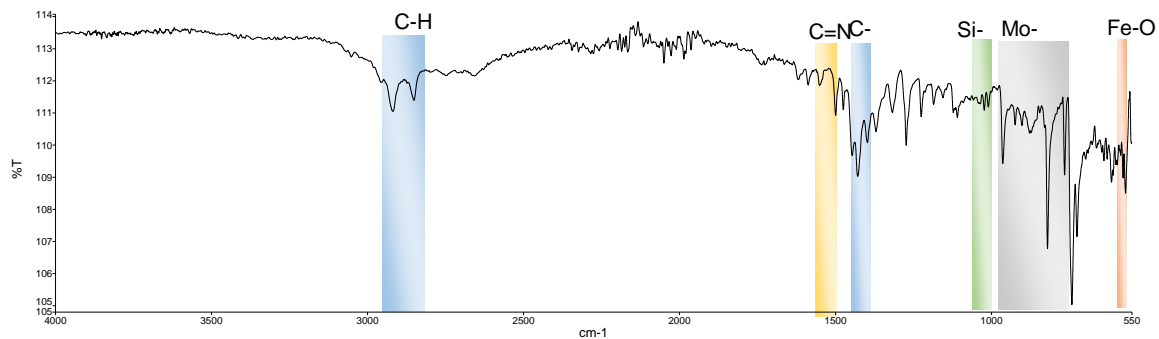


Figura.4.12 Espectro FTIR del catalizador 2HMTA

4.1.1.4.4 Caracterización por Espectrofotometría Raman.

El análisis de Espectrofotometría Raman se caracterizó utilizando una longitud de onda de 785 nm , una potencia de laser de 50 mW y un promedio auto exposición de 5 barridos. La muestra se colocó en un portaobjetos como se observa en la Fig.4.13. El espectro se adquirió sin correlación de la línea base, aplicando posteriormente el algoritmo de coincidencia.



Figura 4.13 Preparación de muestra.

Para evitar la fluorescencia de la muestra se utilizó una longitud de onda de 785 nm que proporciona una buena detección de señales características de Fe_3O_4 . La comparación con la base de datos revela que la magnetita esperada se ha transformado en hematita, ya que todas las señales coinciden con el espectro de referencia. En el espectro (Fig.4.14) Se observa la muestra 2HMTA

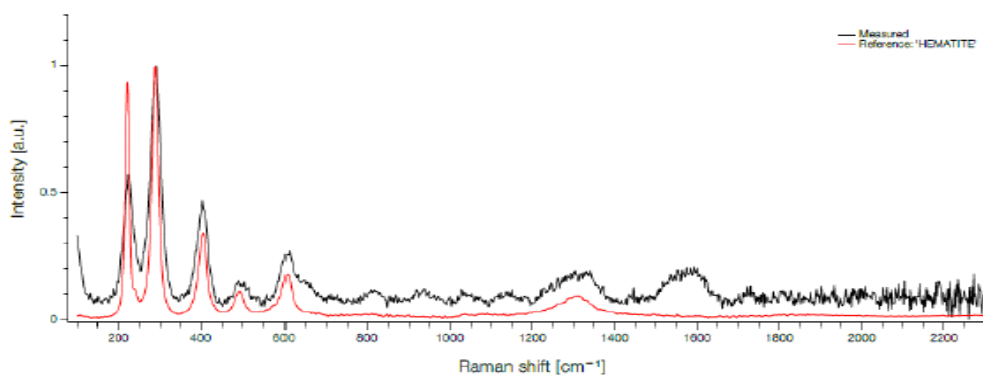


Figura 4.14. Espectro de RAMAN de 2HMTA.

4.1.2 Implementación y validación de Catalizadores

En la búsqueda de métodos eficientes para la síntesis de compuestos heterocíclicos, se ha investigado el uso de diferentes catalizadores para optimizar las condiciones de reacción. En este estudio, se evaluó la eficiencia de tres catalizadores distintos: HMTA, 2HMAT y TEA, en la síntesis de 1-Octadecano 2,4,5-Trifenil-imidazol (Heterociclo1).

La reacción se monitoreó utilizando FTIR, es una técnica analítica que permite seguir la evolución de la reacción en tiempo real mediante la identificación de las bandas de

absorción características del producto formado. El objetivo principal de este estudio es determinar el tiempo exacto de formación del 1-Octadecano 2,4,5-Trifenil-imidazol con cada uno de los catalizadores mencionados.

4.1.2.1 Síntesis de 1- Octadecano 2,4,5- Trifenil-imidazol

En un matraz de tres bocas se integró un mol de benzil (3.73 g), un mol de benzaldehído (1.88 g), un mol de acetato de amonio (1.36 g), 1 mol octadecilamina (4.76 g), y utilizando por separado cada uno de los tres catalizadores sintetizados. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 120 °C con agitación constante. Se extrajo el producto resultante y se le realizaron lavados con agua y acetona (proporción 1:8). La Fig.4.15 muestra la reacción de síntesis para la obtención de 1- octadecano 2,4,5- trifenilimidazol, al cual se hará referencia posteriormente como Heterociclo 1 por contener un imidazol en su molécula.

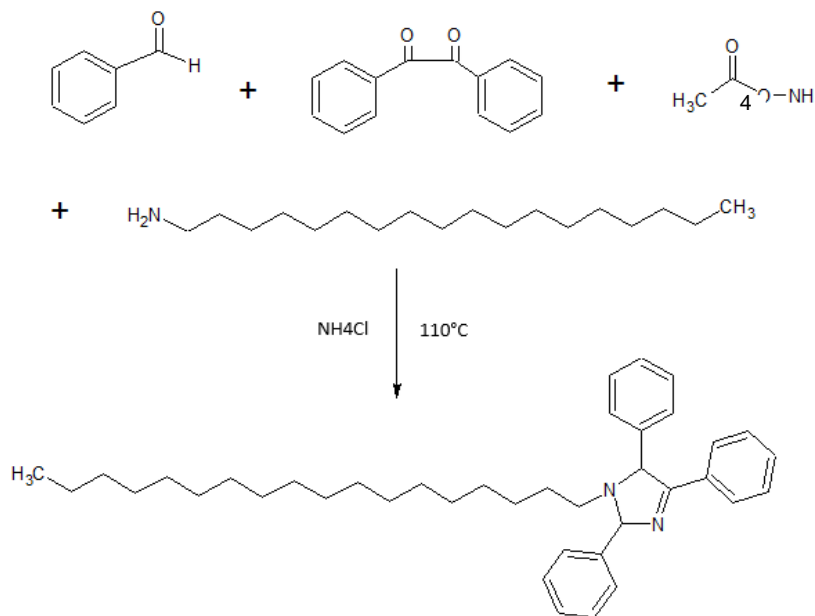


Figura 4.15. Síntesis de 1- octadecano 2,4,5- Trifenilimidazol

En la siguiente Fig. 4.16 se presenta el mecanismo de reacción de la síntesis del Heterociclo 1 el cual contiene en su estructura dos nitrógenos. Las reacciones intermedias en el proceso son relevantes ya que por medio de ellas es posible realizar el

seguimiento mediante la formación y desaparición de grupos funcionales en el espectro de FTIR.

El mecanismo de reacción comienza con la protonación de uno de los carbonilos de la diacetona, siguiendo un ataque nucleofílico por parte de la amina primaria, para pasar por la desprotonación del átomo de nitrógeno, produciendo un intermediario inestable llamado carbinolamina. Una carbinolamina se convierte a una imina por pérdida de agua y formando un enlace doble: deshidratación.¹⁰⁴ El aldehído se añadirá a la imina formando el mismo mecanismo hasta la formación de una base de Schiff intermedia o imina. Para finalizar la reacción, la cetona libre reaccionará con el amoníaco, facilitando la ciclización para formar el anillo de imidazol.¹⁰⁵

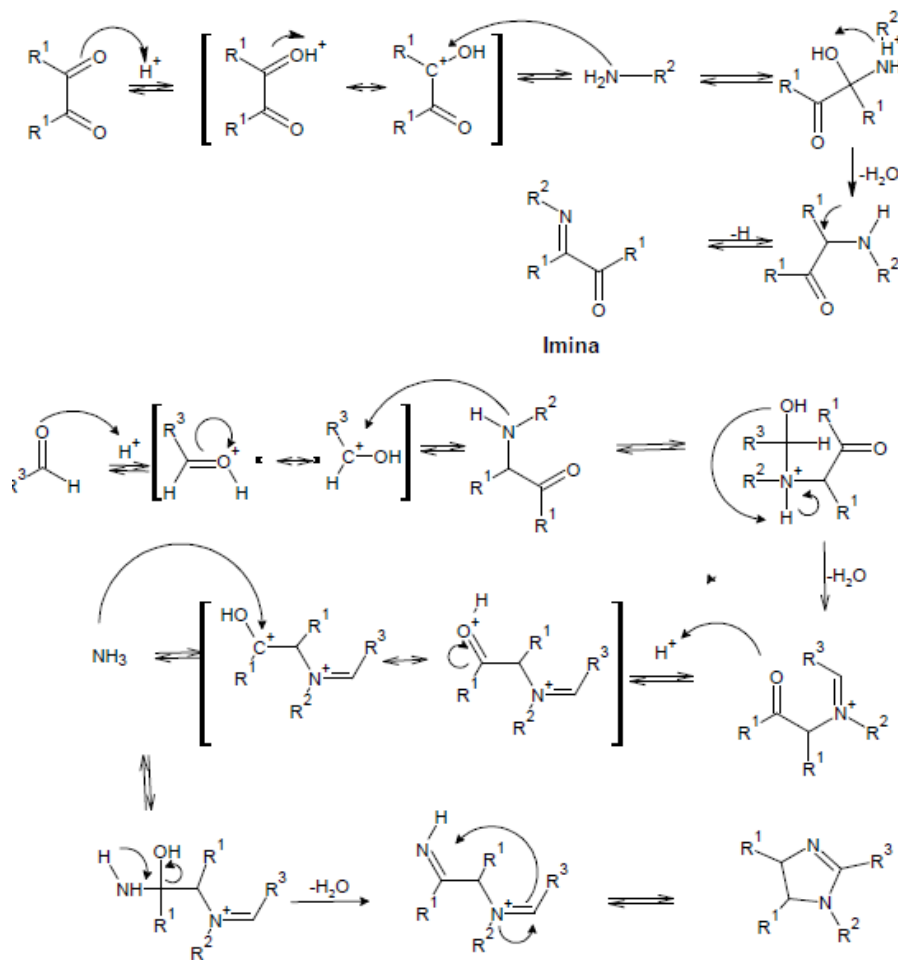


Figura 4.16. Mecanismo de reacción de 1- octadecano 2,4,5- Trifenilimidazol

4.1.2.2 Seguimiento de reacción por FTIR

En este estudio, se evaluó la eficiencia de tres catalizadores distintos: HMTA, 2HMTA y TAE, en la síntesis de 1-Octadecano 2,4,5-Trifenil-imidazol. La reacción se monitoreó utilizando el FTIR, tomando muestras cada 30 minutos para observar los picos esenciales que indican la formación del imidazol. El objetivo principal fue determinar el tiempo exacto de formación del producto con cada catalizador. Además, se presentó el mecanismo de reacción, destacando las reacciones intermedias para comprender su seguimiento mediante FTIR.

Durante el tiempo de reacción, se observó la desintegración de los grupos carbonilos provenientes de la dicetona y el aldehído, con un estiramiento 1657 cm^{-1} y 1704 cm^{-1} respectivamente, desplazándose a 1685 cm^{-1} .⁴⁴ También se detectó la presencia de una imina con una absorción media a 872 cm^{-1} , el grupo N- nitro (+O=N-N-) con una absorción fuerte a los 1253 cm^{-1} y el estiramiento de C-N a 1210 cm^{-1} .¹⁰⁶ El espectro correspondiente se muestra en la Fig.4.17.

En el espectro final de la reacción Heterociclo 1 (Fig. 4.18) se observa la presencia de anillos aromáticos con una tensión en del C=H a 3027 cm^{-1} , C=C 1606 cm^{-1} y 1483 cm^{-1} , presentan un estiramiento de benceno disustituido 2000 a 1600 cm^{-1} y la presencia de dos bandas 718 cm^{-1} y 695 cm^{-1} que indican la mono sustitución en el benceno. La banda característica de los compuestos basados en el anillo de imidazol corresponde a la flexión H-C-N a 1181 y 1553 cm^{-1} .¹⁰⁷

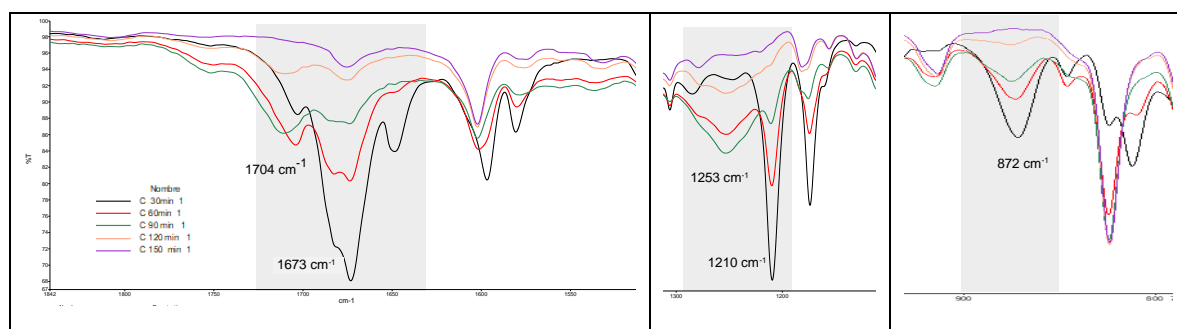
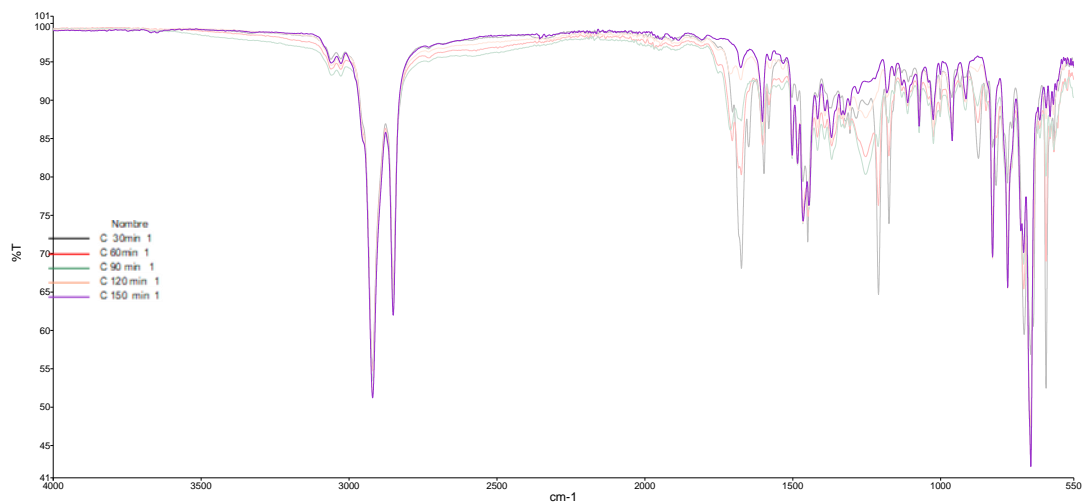


Figura 4.17. Seguimiento de síntesis de Octadecano 2,4,5- Trifenil-imidazol por FTIR.

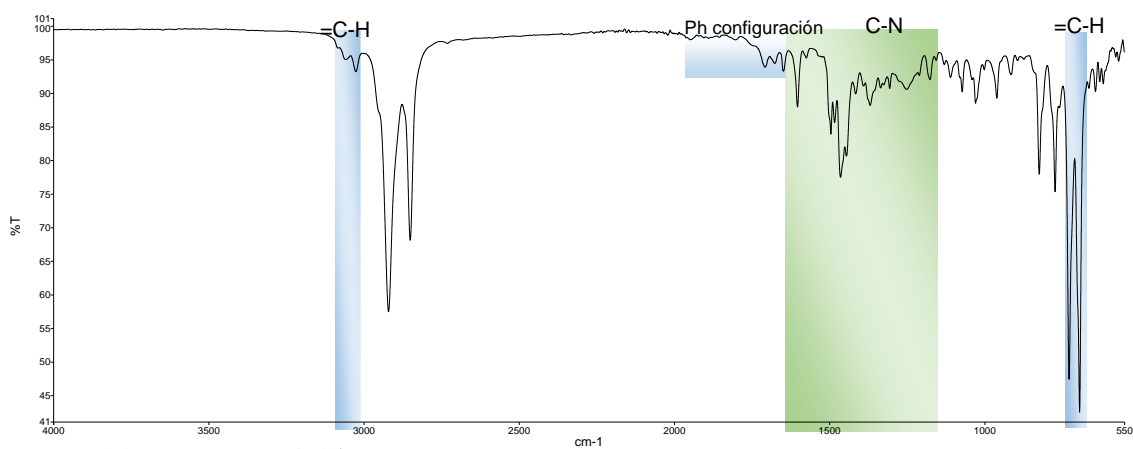


Figura 4.18. FTIR Octadecano 2,4,5- Trifenil-imidazol

Gracias al seguimiento con FTIR, fue posible determinar el momento donde la molécula se encuentra sintetizada. En la Tabla 4.5. se presentan los tiempos de reacción obtenidos en la síntesis de 1- Octadecano 2,4,5- Trifenil-imidazol como producto final, en tanto que

en la Tabla 4.6 se muestran los rendimientos para cada uno de los catalizadores. El catalizador más usado en la síntesis de compuestos heterocíclicos es el cloruro de amonio quien a pesar de presentar altos rendimientos tiene la desventaja de prolongados tiempos de reacción (15 horas). El catalizador HMTA se descartó en la primera síntesis, por la imposibilidad de su recuperación, su reacción lenta de 7.5 h y su bajo rendimiento >70%. Algo semejante ocurrió con el catalizador TEA, que fue descartado después de ser reutilizado por una segunda vez debido a sus lentas velocidades de reacción y bajo rendimiento. Finalmente, se optó por el catalizador que produjo un tiempo de reacción menor al del 2HMTA, que, a pesar de presentar pérdida de material en cada reacción, aun así, su extracción sigue siendo fácil y eficiente.

Tabla 4.5. Tiempo de reacción

Reacciones	1°	2°	3°	4°
HMTA	450 min			
2HMTA	150 min	180 min	210 min	240 min
TEA	420 min	450 min		
NH₄Cl	15 h			

Tabla 4.6. Rendimientos de reacción por catalizador

Catalizador	HMTA	2HMTA	TEA	NH ₄ Cl
Rendimiento 1 ^a síntesis	66.98%	91.12%	70.98%	94%

En cada síntesis se estimó una pérdida del catalizador de entre el 5 al 12 %, que puede ser eliminada del producto de la síntesis de Heterociclo 1 por 3 lavados posteriores con acetona y agua (8:1). Ningún espectro de FTIR de los productos presentan el estiramiento correspondiente al Fe-O a 558 cm⁻¹ (Fig.4.19).

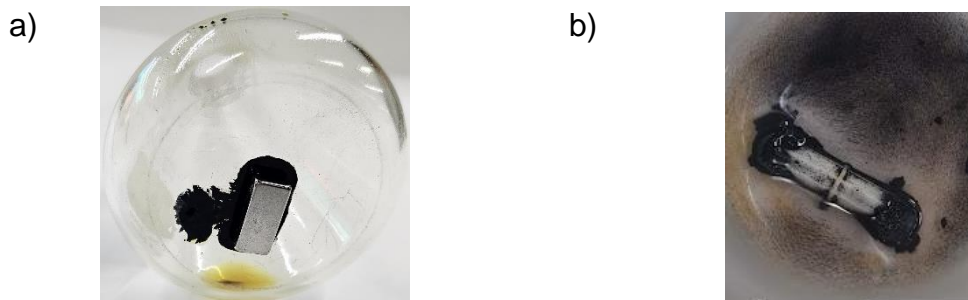


Figura 4.19. Residuos de catalizador 2HMTA a) primera síntesis y b) cuarta síntesis

Al término de la reacción, el producto formado es un líquido viscoso de color ámbar, como se puede observar en la Fig.4.20b. Para caracterizar la viscosidad de este fluido fue necesario utilizar el reómetro y su caracterización depende de variables como la temperatura, la geometría empleada y la velocidad de corte. La viscosidad del heterociclo 1 se evaluó a 40°C utilizando el módulo de cono y plato con un esfuerzo cortante constante de 1/50s. Con estas condiciones, la viscosidad medida fue de 895.6 mPa·s. (Fig.4.20 a)

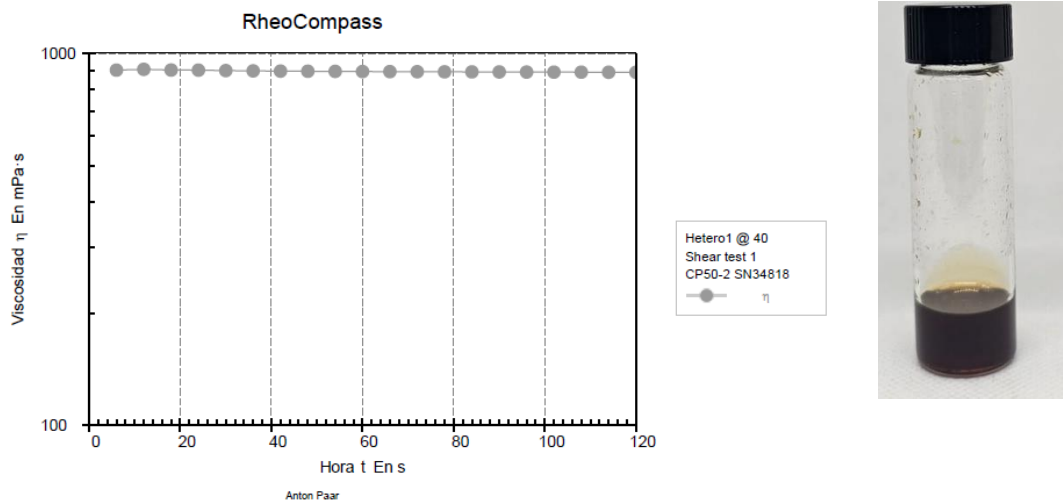


Figura.4.20. a) Curva de viscosidad 40°C a esfuerzo cortante constante y b) Heterociclo 1

4.1.3 Inhibidores de Corrosión base di imidazol

Los inhibidores de corrosión aquí obtenidos están formados por un heterociclo de cinco átomos (imidazol) de los cuales dos son átomos de nitrógeno. Fueron sintetizados utilizando el catalizador metálico 2HMTA y cloruro de amonio (NH_4Cl) como catalizador inorgánico, con el fin de comparar el impacto que tienen los diferentes catalizadores en los productos lubricantes formulados. La caracterización de los inhibidores de corrosión se realizó utilizando FTIR para corroborar la identidad química de las sustancias, corrosión al cobre (ASTM D 4048) para medir el efecto anticorrosivo y termogravimetría (TGA) para conocer la estabilidad térmica de las sustancias sintetizadas.

4.1.3.1 Síntesis de 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol.

En la literatura se menciona que el uso de un heterociclo de 5 elementos con dos átomos de nitrógeno provee un buen efecto de inhibición de corrosión.^{32 33} En esta síntesis, se planteó obtener un heterociclo compuesto por dos moléculas de imidazol (Heterocíclico 2), sintetizada con un aldehído y una diamina en una reacción de dos pasos. En el primer paso, se forma el heterociclo (2-fenil-bencimidazol), y posteriormente se utiliza un di halogenuro de alquilo. En esta etapa, se realiza un ataque nucleofílico por parte del nitrógeno unido al heterociclo sobre el carbono electrófilo de dichos reactivos (di-bromo butano), permitiendo que los dos extremos dos heterociclos se unan.

4.1.3.1.1 Paso 1, Síntesis de 2-Fenil-Bencimidazol

En la primera etapa de síntesis se integraron en un matraz un mol de O-fenilenediamina (5.4 g) y un mol de 4-metilbenzaldehído (6 g) en presencia del 0.5 % w/w de cloruro de amonio o el catalizador 2HMTA y como solvente etanol (Fig. 4.21). El tiempo para llevar a cabo la reacción depende directamente del catalizador utilizado. El material obtenido se coloca en un filtro Whatman y se lava 3 veces con 50 mL de una mezcla de acetona y agua 8:1.

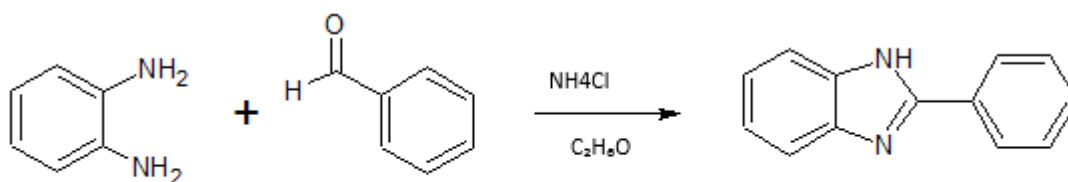


Figura 4.21 Primera síntesis 2-fenil-bencimidazol.

4.1.3.1.2 Uso del catalizador metálico 2HMTA

En la síntesis del Heterociclo 2 se utilizó el catalizador metálico 2HMTA y el catalizador orgánico NH_4Cl . en la siguiente Figura 4.22 se presenta el proceso de esta reacción, donde se observa la dispersión del catalizador 2HMTA en la síntesis de 2-fenil-bencimidazol (Figura 4.22.a), que toma un color turbio oscuro. Al finalizar la reacción y trascurridos 5min en reposo, el catalizador a medida que precipita se va adheriendo al agitador magnético (Figura 4.22.b). Al no apreciarse partículas libres del catalizador, se extrajo el agitador magnético con el catalizador adherido a él, quedando un líquido homogéneo (Figura 4.22.c).

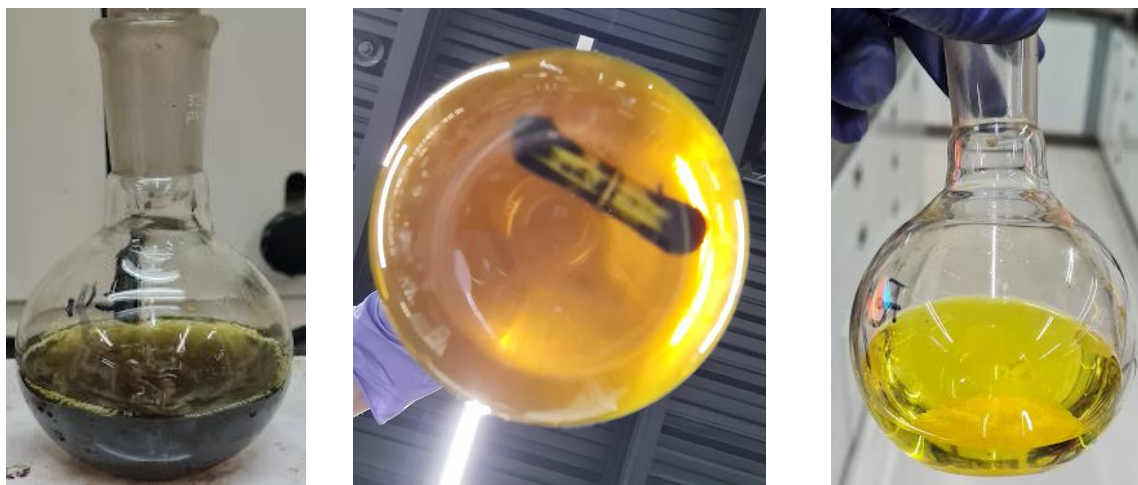


Figura 4.22. Síntesis con catalizador metálico en 1,2,4,5 tetra sustituidos imidazol a) uso de catalizador metálico, b) extracción de catalizador y c) extracción de por completo de catalizador metálico.

El tiempo de la reacción y la comparación entre el uso del catalizador metálico 2HMTA y el catalizador orgánico NH_4Cl se presenta en la Tabla 4.7. El uso del catalizador 2HMTA impacta drásticamente en el tiempo empleado para la obtención del 2-fenil-bencimidazol reduciendo el tiempo por síntesis en 21 horas y facilitando la extracción del catalizador eliminando la necesidad de filtrados posteriores.

Tabla 4.7 Tiempo de reacción entre catalizadores

Síntesis	Tiempo con NH_4Cl	Tiempo con 2HMTA
2-fenil-bencimidazol	24 horas	5 horas

4.1.3.1.3 Segundo Paso, Síntesis de 1, 1 Butano-di 2-Fenil-bencimidazol

El 2-Fenil-Bencimidazol obtenido del paso anterior, se reaccionó con di-bromo butano en una relación 2:1 mol respectivamente, utilizando como solvente dimetilformamida, en presencia de trietanolamina a 60°C por 5 horas (Fig. 4.23).

Transcurrido el tiempo de reacción, el solvente fue evaporado obteniendo un polvo de color marrón que queda adherido a las paredes. Para extraerlo se utilizó una mezcla de diclorometano y hexano (1:1) realizando tres lavados consecutivos de 50 mL con la misma solución. Terminada la reacción, el 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol se encuentra aún mezclado con subproductos de bromo que es necesario remover mediante una purificación por cromatografía en columnas de sílica.

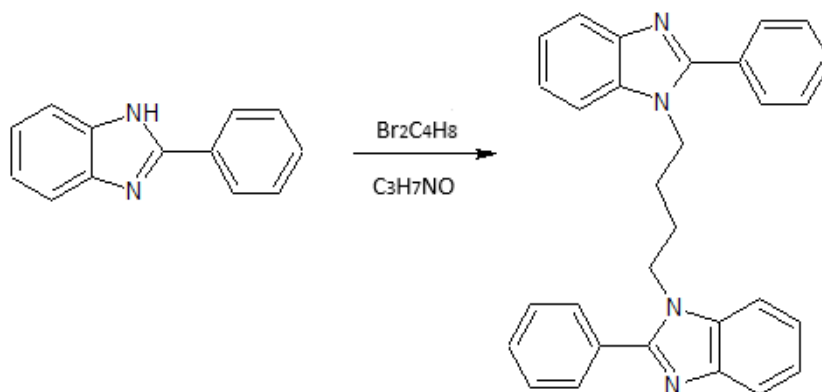


Figura 4.23 Segunda síntesis de 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol.

El mecanismo de reacción para la síntesis de 2-fenil-bencimidazol comienza con la protonación de uno de los carbonilos del aldehído, seguido de un ataque nucleofílico por parte de una amina, lo que lleva a la desprotonación del átomo de nitrógeno y la formación de un intermediario inestable llamado carbinolamina. La carbinolamina se convierte en una base de Schiff intermedia. Esta base de Schiff sufre una ciclación intramolecular, formando el anillo imidazol. Finalmente, se produce una pérdida de agua, formando un enlace doble por deshidratación. ^{104 105}

En una segunda reacción, el imidazol reacciona con un di haluro de alquilo. Este proceso comienza con el ataque nucleofílico del par de electrones libres del nitrógeno sobre el carbono electrófilo del di haluro de alquilo. Esta reacción ocurre en ambos extremos del di haluro de alquilo, uniendo dos moléculas. El mecanismo se puede observar en la Figura 4.24.

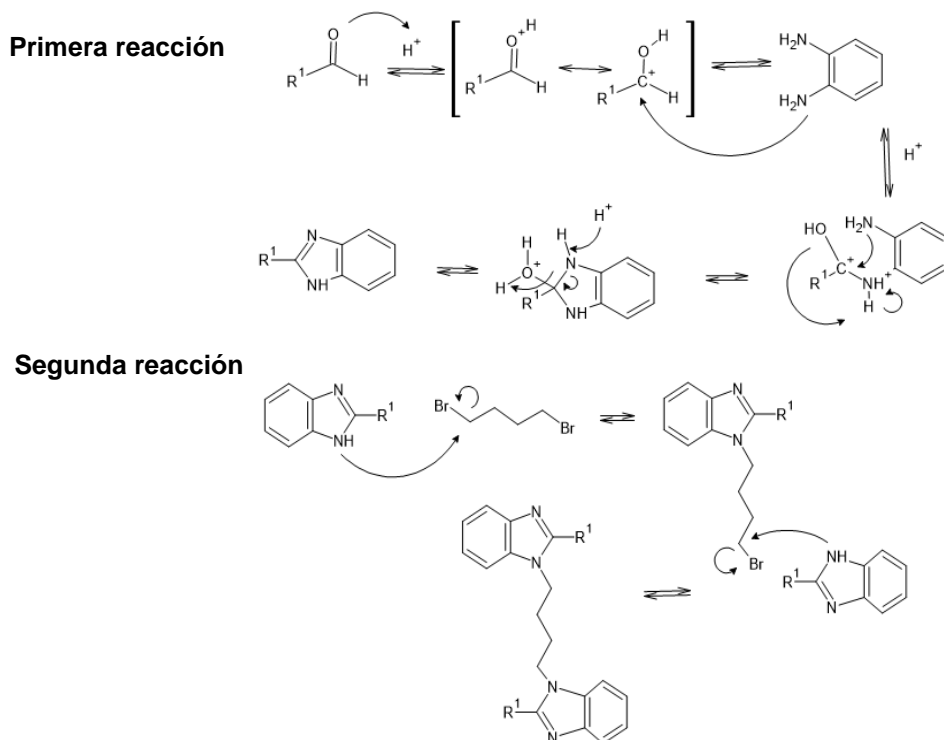


Figura 4.24 Mecanismo de reacción 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazol.

4.1.3.1.4 Cromatografía por columna

La cromatografía en columna es quizá el método más utilizado para la separación y purificación de diferentes compuestos orgánicos que se encuentren en estado sólido o líquido.

La columna cuenta con una llave para controlar el flujo de paso de sustancias al exterior de la columna. En el interior de una columna de vidrio se colocó primero un poco de algodón como sello y evitar la pérdida de la silica. Posteriormente se agrega la silica como la fase estacionaria dispersa en diclorometano y hexano 1:1. Se purgó todo el solvente y se realizó un lavado de 20 mL de la mezcla de solventes anterior. Por último, se agregó 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazo que previamente fue disuelto en la fase móvil. Los compuestos que se encuentran disueltos en la fase móvil salieron poco a poco de la columna cromatográfica y se recogieron en sus diferentes fracciones (Fig.4.25) ¹⁰⁸. Una vez obtenidas estas fracciones, se dispusieron en el rotavapor para eliminar la fase móvil y caracterizarlos por espectroscopia FTIR.



Figura 4.25. Fracciones extrahidas de la columna de cromatografía del compuesto 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazo.

4.1.3.1.5 Seguimiento por FTIR de la cromatografía de columna

Las bandas de absorción observadas en los espectros FTIR de las fracciones muestran, en la primera fracción. En la primera fracción se observó la banda de absorción de 1011 y 1080 cm^{-1} asociada con la vibración de estiramiento del enlace Si-O, producto del arrastre del empaquetado de la columna ¹⁰⁹ (Fig. 4.26 a) misma que ya no es visible en

las fracciones siguientes (Fig. 4.26 b). De la segunda a la cuarta fracción el pico del anillo de imidazol se observó en 1624 cm^{-1} ; la banda de 1465 cm^{-1} corresponde a $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}=\text{N}$ ¹¹⁰. La flexión $\text{H}-\text{C}-\text{N}$ a 1161 cm^{-1} y 1573 cm^{-1} corresponde a la banda característica de los compuestos basados en el anillo de imidazol¹⁰⁷.

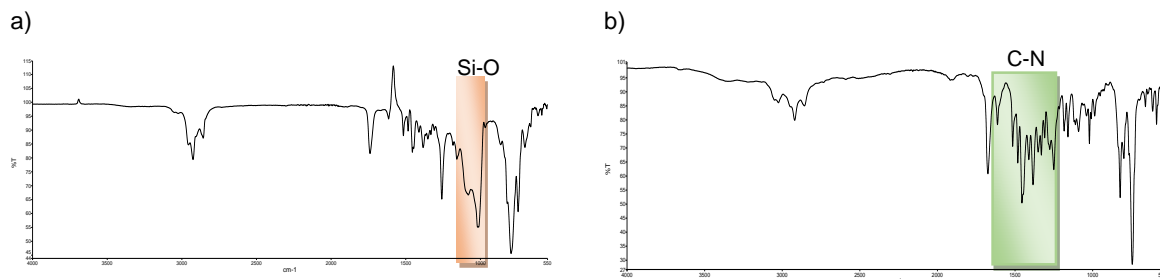


Figura 4.26 FTIR seguimiento de síntesis

La síntesis del 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazo cuyo espectro de FTIR se muestra en la Figura 4.27 está compuesta por un di cíclico que tiene un anillo de imidazol fusionado al benceno. Algunos autores¹¹¹ indican que suele ser compleja la identificación de la longitud de onda del estiramiento de $\text{C}-\text{N}$, por lo cual omiten la longitud de onda del estiramiento $\text{C}=\text{C}$ y reasignan a la banda de $\text{C}-\text{N}$ entre 1616 a 1625 cm^{-1} y reasignando el $\text{C}=\text{C}$ a 1537 cm^{-1} . El anillo del benceno disustituido que se encuentra unido al anillo de imidazol presenta las bandas características de 1585 y 1471 cm^{-1} ¹¹²

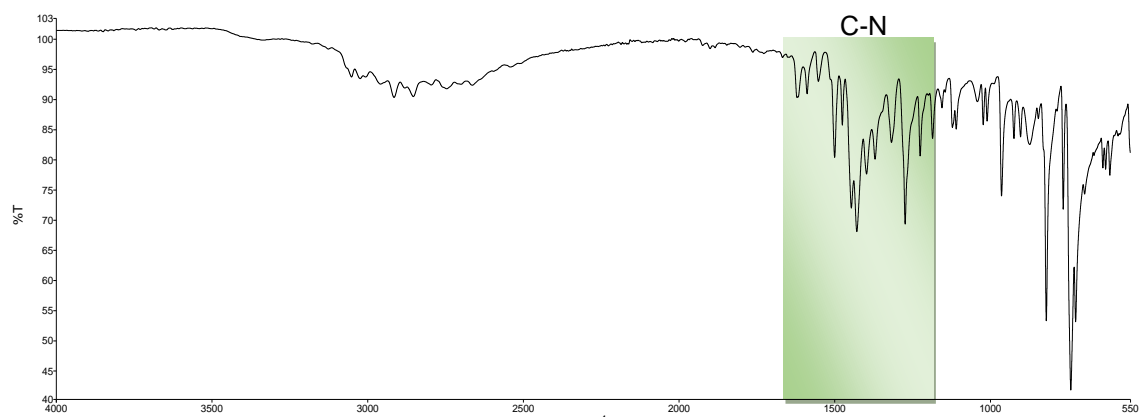


Figura 4.27. FTIR 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazo.

4.1.3 Caracterización fisicoquímica de los heterociclos

En la sección 4.1.2.1 y 4.1.3.1 se explica la síntesis de los compuestos 1- Octadecano 2,4,5- Trifenil-imidazol Heterociclo 1 y 1,1butano-di 2-fenil-bencimidazo (Heterociclo 2). Ambos compuestos fueron sintetizados utilizando dos tipos de catalizadores: 2HMAT y NH_4Cl , nombrados como se observa en la Tabla 4.8. Estos cuatro compuestos fueron evaluados mediante las técnicas de Termogravimetría y Corrosión al Cobre (ASTM D 4048). Además, se compara el desempeño de ambos compuestos y sus variaciones por el uso de los catalizadores orgánico y metálico.

Tabla 4.8 Asignación de nombre a los compuestos sintetizados

<i>Catalizador</i>	<i>Nombre</i>	
<i>NH_4Cl</i>	Heterociclo 1	Heterociclo 2
<i>2HMAT</i>	Heterociclo 1M	Heterociclo 2 M

4.1.3 .1 Termogravimetría (TGA)

El imidazol es un sólido amarillo pálido con un punto de fusión de 89°C y un punto de ebullición de 256°C. Este punto de ebullición y fusión tan elevado de las moléculas de imidazol se debe a una coordinación entre puentes de hidrógeno.

Las propiedades térmicas de los compuestos sintetizados se muestran en la Tabla 4.9. La temperatura de descomposición para el Heterociclo 2 inicia en 321 °C mientras que la del Heterociclo 1 comienza en 431 °C. Esta diferencia concuerda con la diferencia en pesos moleculares que tienen cada una de las moléculas. El Heterociclo 2 tiene un peso molecular 436.44 g/mol que es menor al del Heterociclo1 de 554.4 g/mol. Con fines demostrativos, se muestra el termograma del Heterociclo 1 en la Fig.4.28. La estabilidad térmica apreciada en el Heterociclo 1 y en Heterociclo 2 sugiere que ambos compuestos pueden ser utilizados de manera segura en aplicaciones de alta temperatura, situación que en la industria es una característica deseable.

Tabla 4.9. Resultados del termograma para heterociclos

TGA	Heterocíclico 1	Heterocíclico 1 M	Heterocíclico 2	Heterocíclico 2 M
<i>Onset</i>	436.3 °C	431 °C	321.4	339

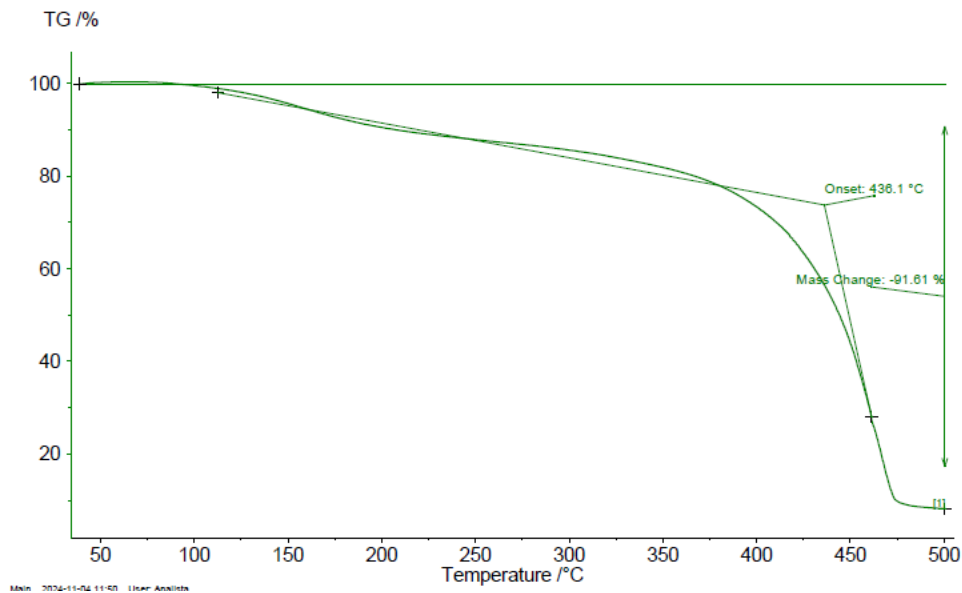


Figura 4.28 Termograma de Heterociclo 1

4.1.3 .2 Corrosión al cobre (ASTM D 4048)

Este procedimiento evalúa la corrosión del cobre por la acción ataques químicos en piezas lubricadas, situación que puede ocasionar fallos prematuros en la maquinaria.

El método consistió en oxidar una placa de cobre sumergiéndola en un aceite lubricante con una concentración de aditivo inhibidor de corrosión del 0.05% a 100°C durante 24 horas. Enseguida, se retira la placa de cobre cuidadosamente usando guantes y pinzas metálicas.

Las placas evaluadas fueron comparadas contra la Figura 2.3 Todas las placas, tanto las que contenían aditivo inhibidor de corrosión como los aceites solos mostraron un nivel leve de deslustre “1a” (Tabla 4.10).

Tabla 4.10 Resultados de Corrosión al Cobre ASTM D 4048

	<i>Blanco</i>	<i>Heterociclo 1 (H1)</i>	<i>Heterociclo 1 M (H1M)</i>	<i>Heterociclo 2 (H2)</i>	<i>Heterociclo 2 M(H2M)</i>
<i>PAO 6</i>	1a	1a	1a	1a	1a
<i>Ester 20</i>	1a	1a	1a	1a	1a
<i>Hidrotratado</i>	1a	1a	1a	1a	1a

A pesar de ser esta una técnica estandarizada, para el caso de los aditivos sintetizados no fue posible cuantificar con certidumbre la actividad anticorrosiva de dichos compuestos mediante esta técnica. Se realizó una modificación al procedimiento, para lo cual se agregaron en un tubo de ensayo roscado 30 mL de aceite base con 1 mL de agua y 0.05% del aditivo, sumergiendo la placa de cobre en el líquido durante 3 horas a 100°C. En la fig.4.29, se muestran los tubos al término del periodo de calentamiento (Fig. 4.29a) y las placas una vez extraídas y limpias (Fig. 4.29b). Los resultados de cada una de las evaluaciones mediante esta modificación a la técnica se muestran en la Tabla 4.11.



Figura 4.29 a)Modificación de la ASTM D 4048 y b) placas obtenidas

Como resultado de esta prueba se observó que las placas que fueron sumergidas en los aceites bases sin aditivos presentaban una corrosión entre 1b a 2a, en tanto que, las

placas que se sumergieron en aceites aditivados presentaron una corrosión similar o menor a su aceite equivalente sin aditar.

Comparando el desempeño entre ambas moléculas, es posible observar que el Heterociclo 2 disminuye en todos los casos el nivel de corrosión obtenido a diferencia del Heterociclo 1, debido a que su molécula cuenta con dos imidazoles y en el Heterociclo 1 solo cuenta con uno. El Heterociclo 1 no demostró tener una acción anticorrosiva significativa ya que el nivel de corrosión apreciado es similar al de los aceites sin aditar.

Un resultado destacable es el impacto que tuvo el tipo de catalizador utilizado en la síntesis de cada molécula tuvo un impacto también en el nivel de protección, ya que en general, las moléculas en las que se utilizó el catalizador metálico 2HTMA presentan un menor nivel de protección que aquellas sintetizadas usando NH_4Cl .

Tabla 4.11. Resultados de la modificación de ASTM D 4048

	<i>Blanco</i>	<i>Heterociclo 1</i>	<i>Heterociclo 1</i> <i>M</i>	<i>Heterociclo 2</i>	<i>Heterociclo 2</i> <i>M</i>
<i>PAO 6</i>	2a	1a	2a	1a	1b
<i>Ester 20</i>	1b	1b	1b	1a	1a
<i>Hidrotratado</i>	1b	1b	1b	1a	1a

4.2 Segunda parte. Síntesis de Nanopartículas Antidesgaste

El grafeno presenta excelentes características como aditivo lubricante, sin embargo, al incorporarlo a un aceite lubricante sufre de aglomeración que provoca su sedimentación, situación que es adversa para la lubricación. Una alternativa para mejorar la estabilidad de la dispersión del grafeno es su funcionalización con cadenas alifáticas largas (C8 a C18) que facilitan la dispersión en aceites lubricantes.

La primera etapa en la funcionalización del grafeno es la oxidación por el método de Hummers, la cual forma grupos funcionales (peróxidos, alcoholos, ácidos carboxílicos, etc.) en la superficie de la lámina de grafeno. Es en estos grupos funcionales

donde se realiza la funcionalización con azufre por medio del método hidrotérmico utilizando varias concentraciones de azufre y se caracteriza su comportamiento fisicoquímico y tribológico.

En una segunda funcionalización se utilizó como base en el grafeno azufrado (GS) para reaccionarlo con dos diferentes grupos funcionales ácidos carboxílicos o aminas, con cadenas de 18 carbonos (utilizando octadecilamina o ácido oleico). Los productos de estos procesos de funcionalización fueron caracterizados por FTIR, Raman, TGA y Tamaño de partículas. Posteriormente fueron agregados a tres diferentes aceites bases para observar su comportamiento como aditivo lubricante mediante la caracterización tribológica y la estabilidad de la dispersión en anaquel.

En la Figura 4.30, se ejemplifican las diferentes etapas de funcionalización por medio de sus estructuras químicas, la primera etapa de funcionalización del grafeno oxidado con azufre, y en una segunda etapa su posterior funcionalización con ácido oleico y octadecil amina.

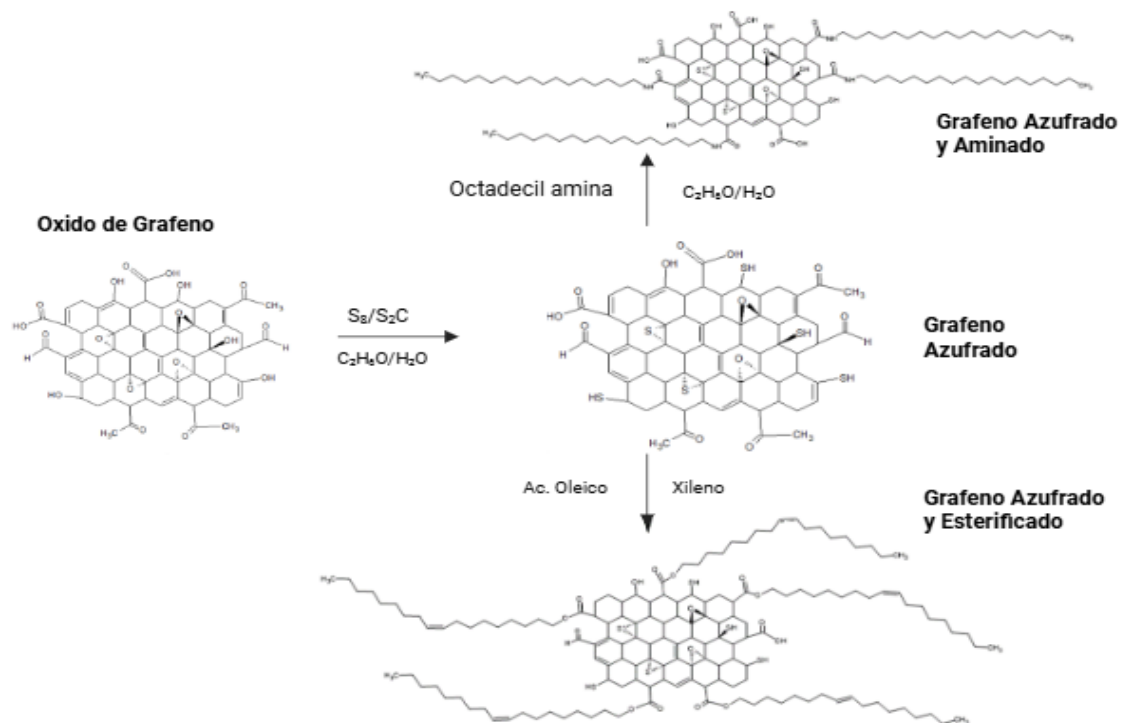


Figura 4.30 Etapas de la funcionalización del GO

4.2.1 Funcionalización de Grafeno con Azufre

Con el objetivo de llevar a cabo la funcionalización del grafeno, primero es necesario oxidar su superficie. En el inicio de este trabajo, el grafeno oxidado (GO) se producía por el método de Hummer's ¹¹³. Este método es empleado para el decapado ácido de grafeno generando puentes hidroxilos, ácidos carboxílicos, peróxidos, alcoholes y aldehídos en su superficie. Sin embargo, el GO obtenido por este método presenta una fuerte aglomeración y no se cuenta con equipo idóneo de molienda que lo vuelva fácil de dispersar para funcionalizarlo con azufre. Por tal motivo, se tomó la decisión de adquirir GO de una fuente comercial el cual cuenta con un tamaño partícula de 63-125 nm.

En un matraz se integró el GO (100 mg) y lentamente se agregó una solución de agua y etanol (5:1) para evitar la expulsión de partículas de GO. Posteriormente se integraron 25 mL de la solución de octaazufre (Tabla 4.12) disuelto en carburo de azufre que fue agitando hasta formar un hidrogel en la parte baja del matraz. El matraz fue sellado e introducido en la autoclave por 12 horas a 120°C a una presión de 0.1 MPa. Trascurrido el periodo, se realizaron tres lavados consecutivos con agua y tres con etanol. Finalmente, el material se trasladó a un horno de 100 °C para secar el producto. Como se observa en la fFigura 4.31, la concentración de azufre fue analizada por medio del analizador elemental de azufre ELTRA CS y EDS (Tabla 4.12) donde los productos de los diferentes procesos son identificados de manera creciente en base a su concentración de azufre.

Tabla. 4.12 concentraciones de S/CS 2

100 mg de GO					
SÍNTESIS	GS 1	GS 2	GS 3	GS 4	GS 5
S [g]/CS ₂ [mL]	0.075g/25mL	0.375g/25mL	0.62g/25mL	0.75g/25mL	1.16g/25mL
%S ELTRA CS	7	32	43	70	95
%S EDS	5.73	21.94	37.96	67.39	88.40

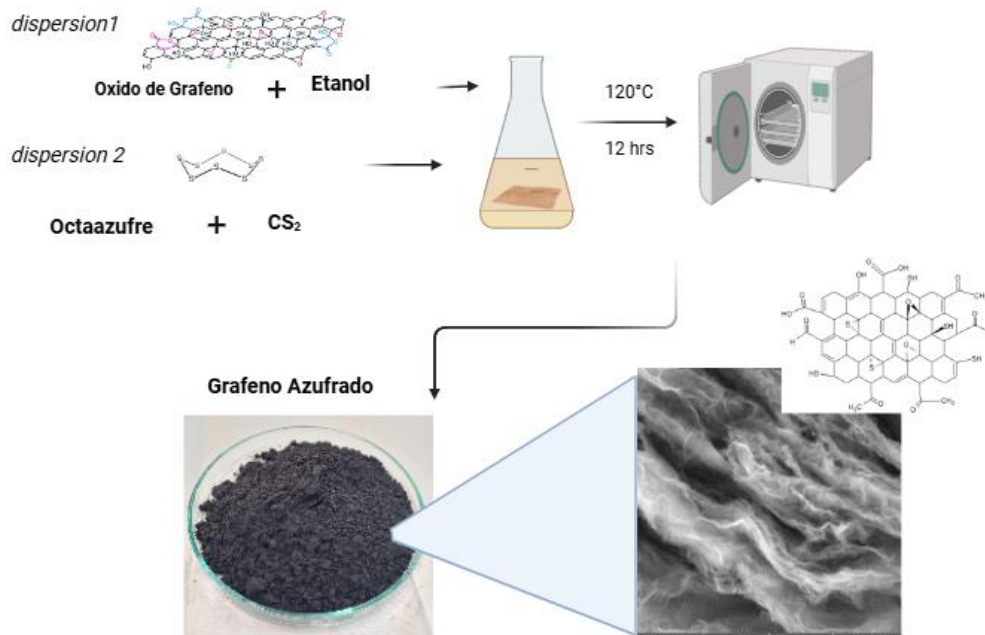


Figura 4.31 Diagrama de funcionalización GO con azufre.

4.2.2 Caracterización fisicoquímica

4.2.2.1 Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica simple y confiable para la caracterización de polvos de grafeno fabricados industrialmente. Las propiedades técnicas del grafeno dependen de muchos parámetros como el tamaño de partícula y el número de capas.

En la Figura 4.32 se presenta el termograma que describe el comportamiento térmico del GO, azufre y dos muestras funcionalizadas (GS-1 y GS- 4), en un rango de temperatura de 25 °C a 400 °C. El GO se mantiene estable, sin presentar cambios hasta los 400 °C. En la Fig. 4.33 se presenta el DSC-TGA de GS1, donde es posible observar las diferentes pérdidas de masa a lo largo de la rampa. La pérdida de masa observada entre los 70 °C

y a los 210 °C es de aproximadamente un 10 % debido a la evaporación del agua y la eliminación del grupo $-\text{COOH}$ ¹¹⁴; la pérdida de azufre se observa a los 240 °C. La pérdida más lenta con un 2.34 % puede asociarse a un GO más estable, con una mayor cantidad de grupos epoxi y menos grupos volátiles¹¹⁵. La pérdida de masa total del GS1 al finalizar la rampa de temperatura fue de 65.3 %.

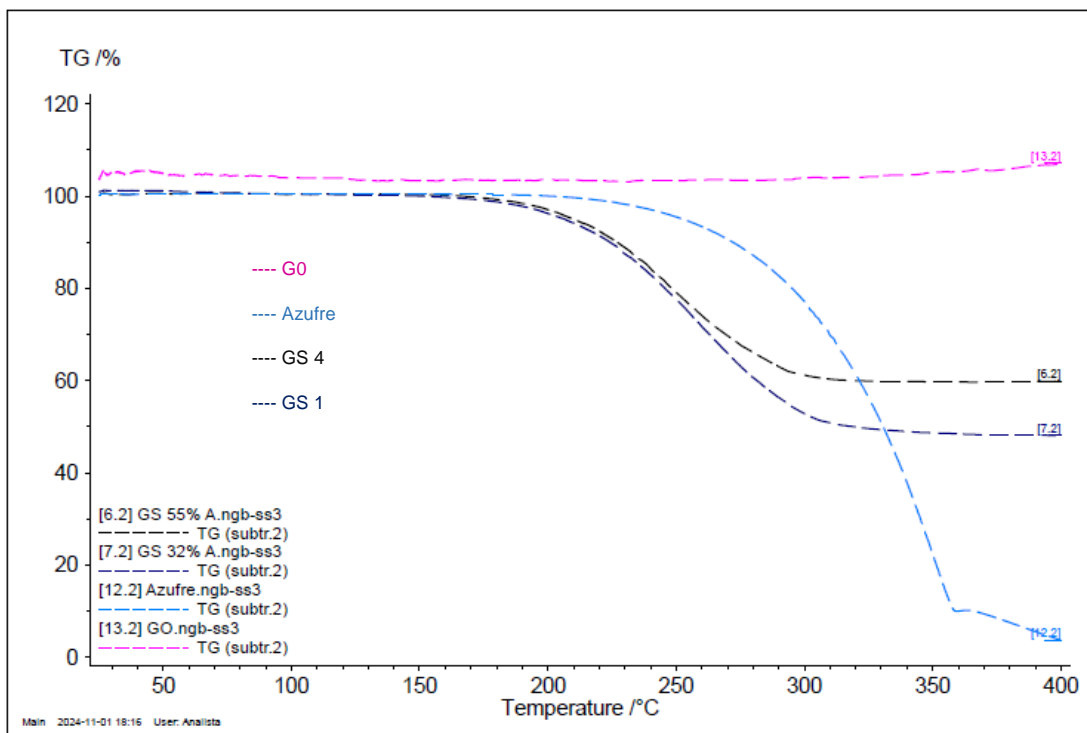


Figura 4.32 Termogramas de GO, azufre GS-1 y GS- 4

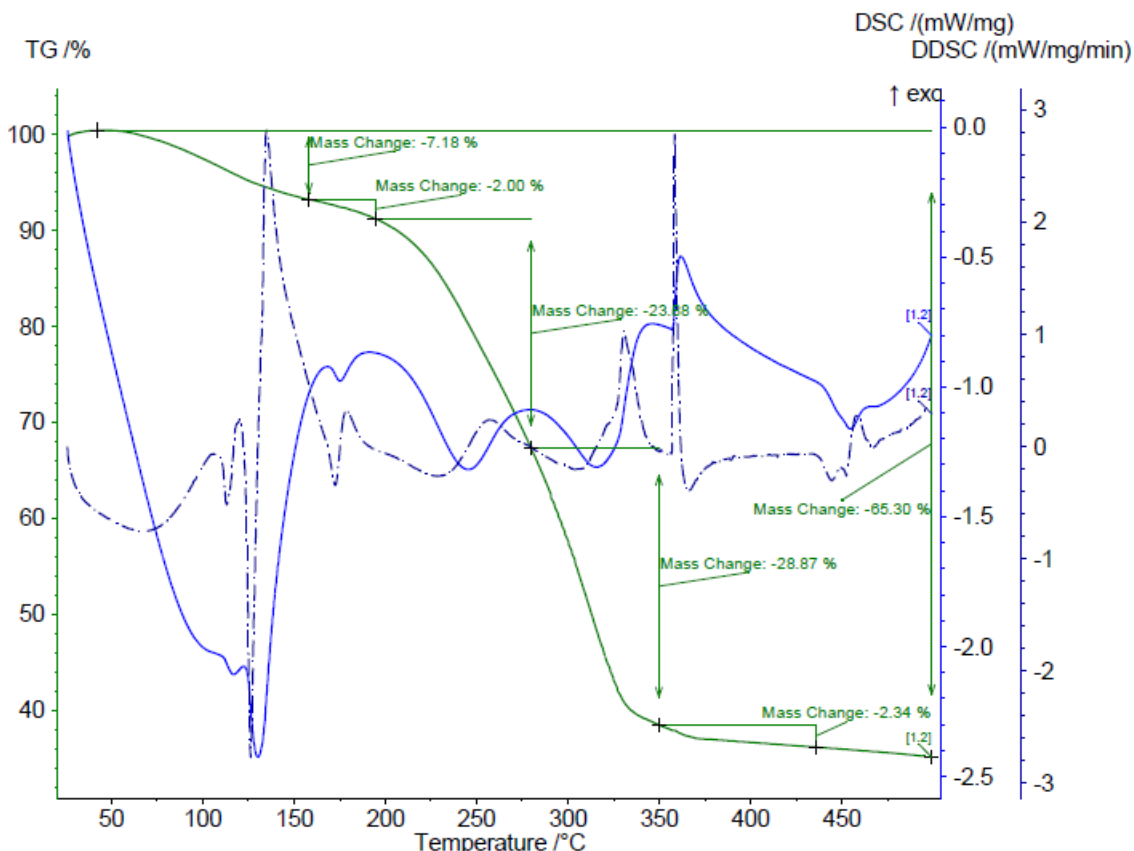


Figura 4.33 DSC-TGA de GS1

En la siguiente Tabla 4.13 se presentan los onset de las muestras GS y del Azufre. En las muestras de GS es posible observar una tendencia que indica que la estabilidad térmica de las nanopartículas aumenta a medida que aumenta el nivel de funcionalización de azufre.

Tabla 4.13 Onset de compuestos funcionalizados con azufre

Muestra	Azufre	GS 1	GS 2	GS 3	GS 4	GS5
Onset	305. °C	210 °C	210.7 °C	219 °C	223.2 °C	284.5 °C

4.2.2.2 Tamaño de partícula por dispersión de luz (Litesizer)

Las nanopartículas GS tienden a aglomerarse al término del procedimiento de funcionalización, por lo cual es necesario desaglomerarlas para poder integrarlas en un aceite lubricante. Para la desaglomeración de las partículas se utilizó el método de

sonicación por diferentes lapsos de manera discontinua a intervalos de 20 s de marcha por 10 s de reposo con una amplitud de 40 % hasta obtener una suspensión homogénea. En caso de que, las muestra presentaran un tamaño mayor a 100 nm, se aplicaban 5 min más de sonicación. Para tal efecto las muestras se prepararon pesando 100mg de GS1, GS2 y GS3 respectivamente en 100g de aceite hidrotratado y Ester 20.

El tamaño de partícula fue medido en el equipo Litesizer utilizando como solvente el mismo aceite en el que fueron dispersos. El tamaño promedio más pequeño de partícula de 30.72 nm corresponde a la muestra GS 1 se muestra en la Fig. 4.34. Además, se observa que, a pesar del proceso de sonicación, la muestra continúa presentando polidispersidad.

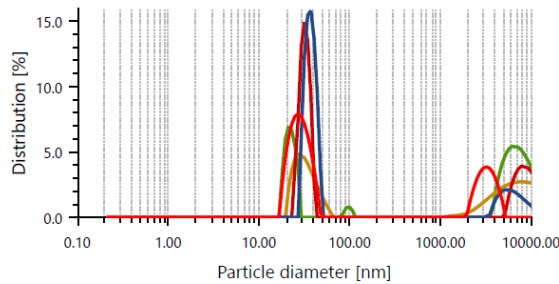


Figura. 4.34 Tamaño de partícula de GS1 en aceite mineral

Los resultados del tamaño promedio de partícula se muestran en la Tabla 4.14. En ella, es posible observar que una alta funcionalización de GO con azufre produce partículas de mayor tamaño que no es posible reducir con el incremento del tiempo de sonicación.

Tabla 4.14 Tamaño de partícula de compuestos funcionalizados con azufre

	GS 1	GS2	GS3	GS4	GS5
Tamaño [nm]	38	224.8	341.7	1219.9	4030.4
Polidispersidad [%]	46%	37.4%	25.7%	36.3%	34.7%
Sonicación [min]	30	45	45	65 min	65 min

En la Figura 4.35a se observa que la muestra GS1 es un polvo fino con poca aglomeración, a diferencia de la muestra GS3 (Fig.4.35 b) que tiene una funcionalización del (43 a 37 %S) y presenta una aglomeración, aunque de una dureza suave. En el caso de GS5 (88 a 95 %S, fig.4.34c) la dureza de los grumos es mucho mayor, por lo cual la desintegración de estas partículas requirió de un proceso más robusto de dispersión con una premolienda con ultra turrax y una posterior sonicación. En la Figura 4.34d, se observa como idealmente está distribuida la funcionalización de azufre en cada lamina de G.O.

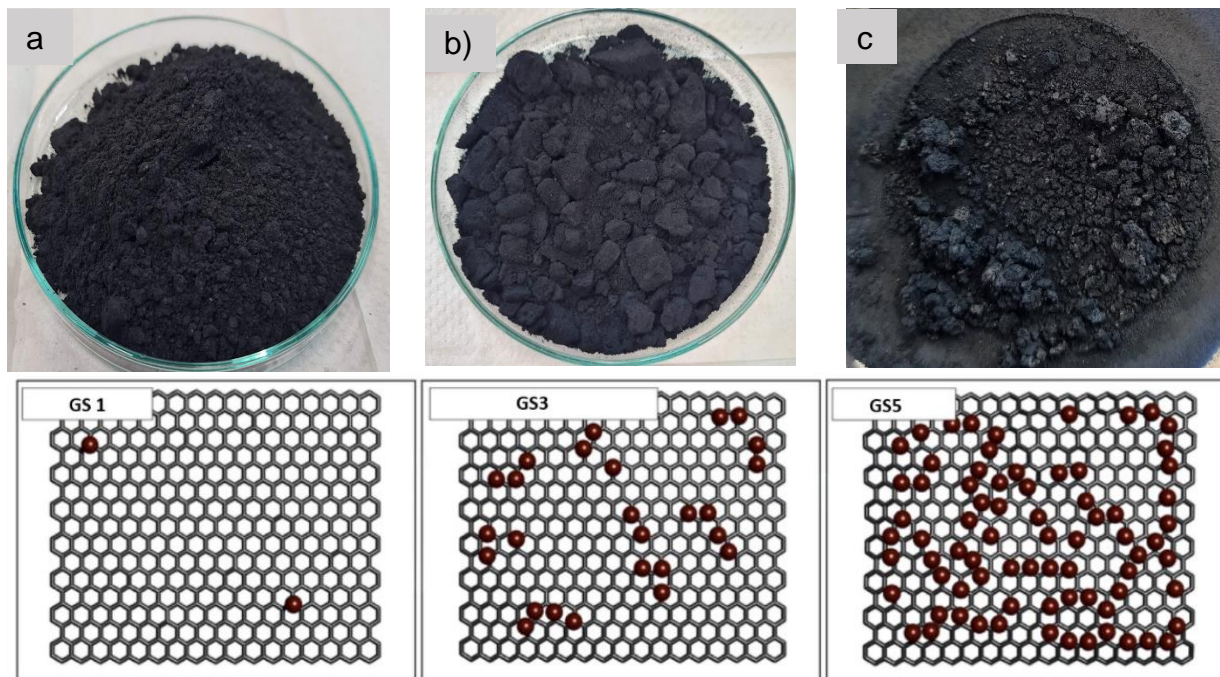


Figura 4.35. Compuesto en físico de a) GS1, b) GS3, c) GS5 y d) digital

4.2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología de las partículas de las muestras obtenidas por la funcionalización de grafeno oxidado con azufre en polvo. En la Tabla 4.15 se presentan imágenes de las partículas de GS1 y GS4 con una magnificación de 500x, 2kx, 5kx y 25kx.

Las muestras presentan una diferencia en la morfología de las superficies en forma de plegamientos, como se observa en GS4 en las magnificaciones de 2kx y 5kx; aunque la estructuras de GS1 y GS4 está basada en láminas de GO, entre mayor sea el nivel de

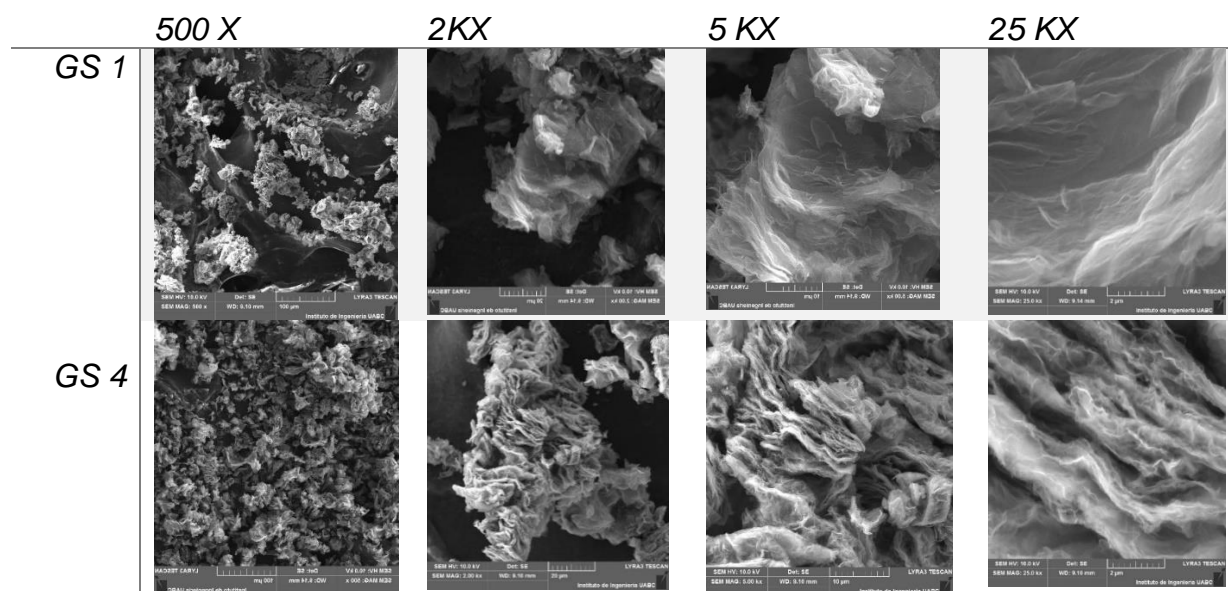
funcionalización con azufre, las láminas presentan una mayor atracción entre sí formando aglomeraciones.

De igual manera, a medida que se incrementa la funcionalización con azufre, las partículas tienden a presentar una estructura más porosa, como se observa en la imagen de GS4 con una magnificación de 500x.

A diferencia de GS4, GS1 presenta láminas más dispersas; esto se puede explicar por la afinidad entre los puentes S-S¹¹⁶, que es mayor en GS4 por el mayor contenido de azufre.

El azufre se encuentra en la superficie de las láminas del GO y en las capas intermedias, debido al proceso de difusión entre el azufre y GO.

Tabla 4.15 Imágenes de SEM por diferentes escalas de zoom



4.2.2.3 Tribología

Para esta prueba, se prepararon dispersiones de GS1, GS2 y GS3 con una concentración de 100 ppm, agregándolo en éster 20 y aceite hidrotratado, agitando mecánicamente por 5 minutos y posteriormente sonicando por 5 minutos, a una frecuencia continua de 40%. Las funcionalizaciones GS4 y GS5 se discriminaron para esta evaluación debido a su mala dispersabilidad.

La preparación de las placas de acero se realizó mediante pulido metalográfico con lijas de SiC: 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 y 2000 y una limpieza por medio de lavado con agua destilada y alcohol etílico. El proceso de pulido se llevó hasta obtener una rugosidad promedio inferior a 0.18 μm .

Las partículas suspendidas se depositaron en una placa de acero a una temperatura de 500 °C hasta formar una película.

Las pruebas se realizaron con carga de 1 N, con una bola de 10 mm (acero 400/40) que corresponde a una presión de 300 MPa por un total de 100 ciclos en modo recíprocante.

Los resultados de estas evaluaciones se muestran en la Tabla 4.16, donde se puede apreciar que la muestra GS1 es la que presenta el mejor desempeño en el aceite hidrotratado y GS3 en el aceite Ester 20, ya que estas funcionalizaciones son las que producen el menor coeficiente de fricción en esos aceites.

Tabla 4.16. Resultados de la prueba tribológica

<i>Muestra [100ppm]</i>	<i>GS1 / Hidratado</i>	<i>GS 1/ Ester20</i>	<i>GS 2 / Hidratado</i>	<i>GS 2/ Ester20</i>	<i>GS 3/ Hidratado</i>	<i>GS 3/ Ester20</i>
μ	0.402	0.544	0.56	0.319	0.433	0.266
<i>Desgaste placa [mm]</i>	1.4	1.7	1.5	1.7	1.5	0.9
<i>Distancia [m]</i>	4	3	4	4	5.47	10
<i>Desgaste Bola [μm]</i>	500	325	387.5	441.7	344	360

En el aceite Ester 20 se observó que, cuando las muestras GS tienen un mayor contenido de azufre, disminuyen el coeficiente de fricción y a su vez, la película protectora es más resistente alcanzando 10 m de desplazamiento con la funcionalización GS3. Las imágenes de las placas de cada una de esas tres pruebas se presentan en la Figura 4.36.



Figura 4.36 Desgaste de placa del aceite base con a) GS1, b) GS2 y c) GS3

En la actualidad, la diferencia de precios entre los aceites sintéticos y minerales es significativa, por lo que se optó por continuar el desarrollo utilizando el aceite hidrotratado. Debido a que la funcionalización GS1 presentó el menor desgaste de placa, en dicho aceite, el siguiente paso fue determinar la concentración óptima de esta nanopartícula que produjera el mejor desempeño en el aceite mineral.

En tribología, cuando se evalúa el comportamiento de un lubricante sólido sobre una superficie metálica se vuelve útil conocer la distancia recorrida para el rompimiento de la película protectora. En la Tabla 4.17 se presenta la distancia recorrida con las diferentes concentraciones de GS1. De entre las concentraciones evaluadas, la concentración de 300 ppm fue la que consiguió la mayor distancia recorrida 7.9 m con el menor coeficiente de fricción 0.639.

Tabla 4.17 Concentración óptima del GS 1

Nombre del producto	0 ppm	200 ppm	300ppm	500 ppm	1000 ppm
μ	0.725	0.708	0.639	0.786	0.75
Distancia m	0	4.2	7.9	4	6.4
Desgaste Bola [μm]	650	625	608.8	658	658

4.2.3 Segunda funcionalización

El grafeno funcionalizado es un nanomaterial que es utilizado para mejorar la estabilidad térmica y actúa como un inhibidor de fricción en lubricantes.

A pesar de que el GS presente una buena adhesión al metal, por sí mismo no presenta una buena estabilidad en suspensión. Al utilizarlo en un medio oleoso, en un corto tiempo puede permanecer disperso; sin embargo, tras un tiempo prolongado, tiende a precipitar. Una opción para mejorar la estabilidad de dispersión en un medio oleoso es la funcionalización con cadenas alquílicas.

En las siguientes funcionalizaciones se tomó como base GS1 (%S = 4 a 7 %), debido a que fue esta la funcionalización que proporcionó el mejor desempeño tribológico.

4.2.3.1 Funcionalización de GS1 con ácido oleico

El ácido oleico tiene una cadena de 18 carbonos y un doble enlace en el carbono 9 que lo hace ser líquido a temperatura ambiente. Este ácido carboxílico puede reaccionar con alcoholes mediante la reacción de esterificación. El GO contiene grupos hidroxilos presentes en su superficie, que pueden ser esterificados en la funcionalización.

La funcionalización entre GS1 y ácido oleico se realizó en una proporción 2:1 molar en un matraz usando xileno como solvente, utilizando agitación constante y bajo reflujo a 140 °C por 4 horas. Una vez transcurrido el lapso, se transfirió el material a un rotavapor para eliminar el solvente. Posteriormente, se extrae el material para ser filtrado, lavando con hexano por 3 ocasiones, para poder eliminar todo el ácido oleico libre que no reaccionó en la funcionalización con GS1. Finalmente, el sólido obtenido se secó a 80°C en un horno para eliminar el solvente remanente.

El producto funcionalizado (GS1-Ole) fue caracterizado por FTIR, TGA y tamaño de partículas. Las valoraciones tribológicas de GS1-Ole se realizaron mezclándolo en varios aceites base (PAO 6, Ester 20 y aceite hidrotratado).

En la reacción química de la Figura 4.37, se muestra una representación de la estructura de GS1 y el producto esperado GS1-Ole después de la funcionalización con el ácido oleico.

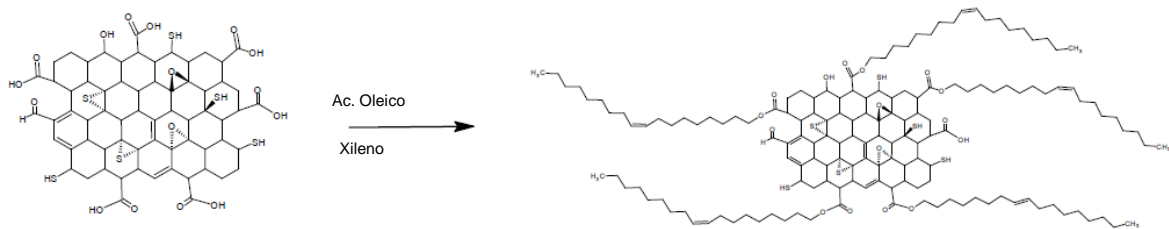


Figura 4.37 Funcionalización de GS1 con Ac. Oleico

4.2.3.2 Funcionalización de GS1 con octadecil amina

La funcionalización de amina con GS1 produce una afinidad orgánica y mejora la solubilidad y compatibilidad con bases oleosas. El procedimiento sintético es de un solo paso de reacción que se llevó a cabo agregando en un vaso 0.5 g de GS1 y como solvente 100 mL de una mezcla de etanol y agua (7:3), sonicando de manera constante por 10 min con una amplitud de 40%. Posteriormente a disociar el GS1, se agregó 1 g de octadecil amina y se continuó sonicando por 10 min más. Una vez transcurrido este tiempo se centrifugó a 4000 rpm por 30 min, repitiendo este paso y lavando en tres ocasiones con la solución de etanol agua (70:30), eliminando así el exceso de los residuos de la amina sin reaccionar. Finalmente, el producto resultante se secó en un horno a 80°C por 16 horas.

La muestra funcionalizada (GS1-NH₂) se caracterizó por Raman, FTIR, TGA y Tamaño de partículas. Al igual que GS1-Ole, la valoración tribológica se realizó mezclándolo en diferentes aceites base (PAO 6, Ester 20 y aceite hidrotratado).

En la reacción química de la Figura 4.38, se muestra una representación de una porción de la estructura de GS1 y el producto esperado GS1-NH₂ después de la funcionalización con la octadecil amina.

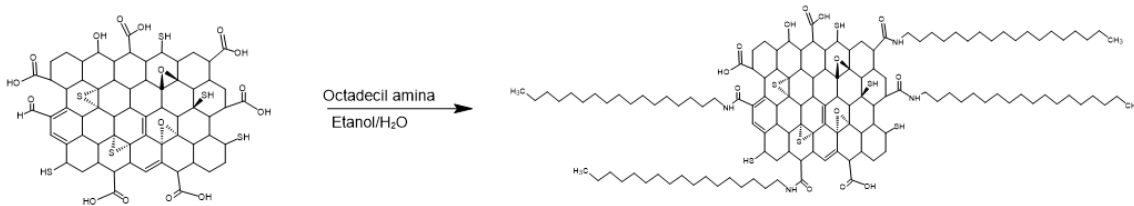


Figura 4.38 Funcionalización de GS1 con octadecil amina

4.2.4. Caracterización fisicoquímica

4.2.4.1 FTIR

Los resultados de espectroscopia FTIR muestran el estiramiento de los enlaces de compuestos orgánicos. La funcionalización del grafeno se da partiendo de GO. El grafeno por sí solo no puede ser analizado por la técnica de FTIR. Sin embargo, el GO cuenta con varios grupos funcionales característicos que se observan en los picos de 1735 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} y 1043 cm^{-1} que son originados por el grupo carbonilo (C=O), epoxi (OCO) y alcoxi (CO) respectivamente (Fig.4.39).¹¹⁷

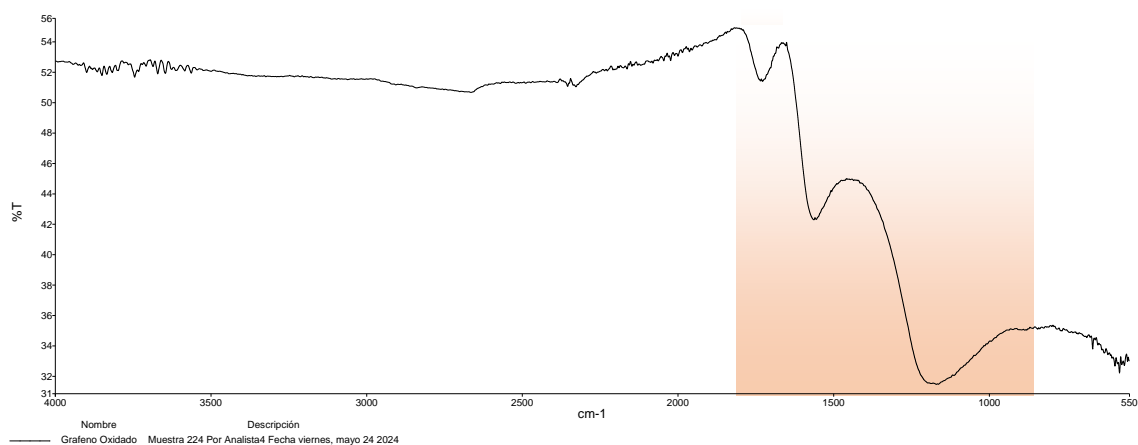


Figura 4.39 Espectro por medio de FTIR del GO

La funcionalización con ácido oleico y GS1 muestran la presencia de grupos funcionales derivados de la reacción. En el espectro de GS1-Ole (Fig.4.40), se observan picos

correspondientes a los grupos aromáticos (C=C) y los grupos epoxi (OCO) a 1609 cm^{-1} y 1179 cm^{-1} , respectivamente. Además, se detecta el grupo carbonilo a 1726 cm^{-1} y el grupo alcoxi (CO) 1043 cm^{-1} .¹¹⁷ La banda a 2940 cm^{-1} y 2874 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento del grupo CH_2 .

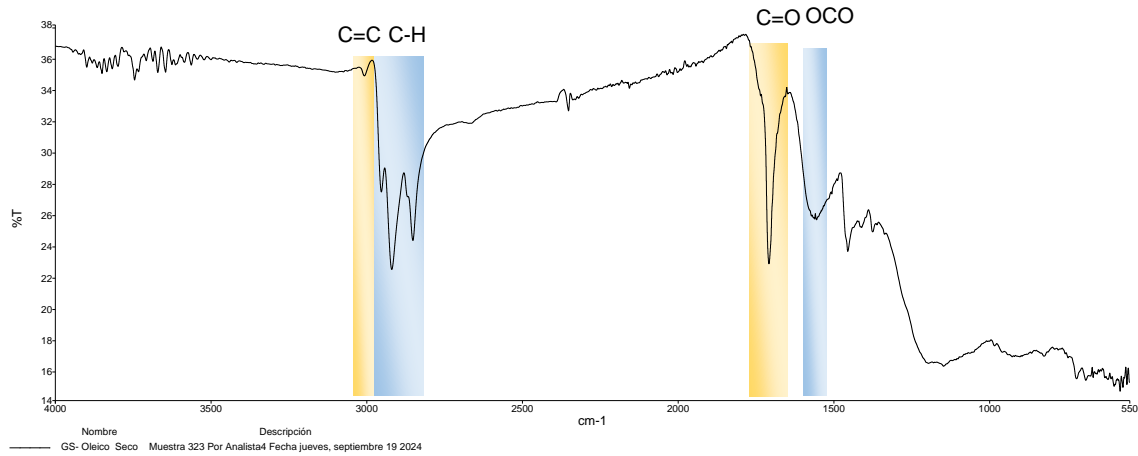


Figura 4.40 Espectro por medio de FTIR del GS1-Ole

La funcionalización con octadecilamina en el GS1, permite una caracterización efectiva FTIR. La presencia de la cadena lineal de octadecilamina se evidencia por la banda a 2940 y 2874 cm^{-1} , asignada a la vibración de estiramiento del grupo CH_2 con la banda 720 cm^{-1} de C-C. Además, se observan picos atribuidos a las aminas a 1570 - 1580 cm^{-1} (N-H) y la tensión C=O a 1661 cm^{-1} ¹¹⁸, tal como se observa en la Figura 4.41.

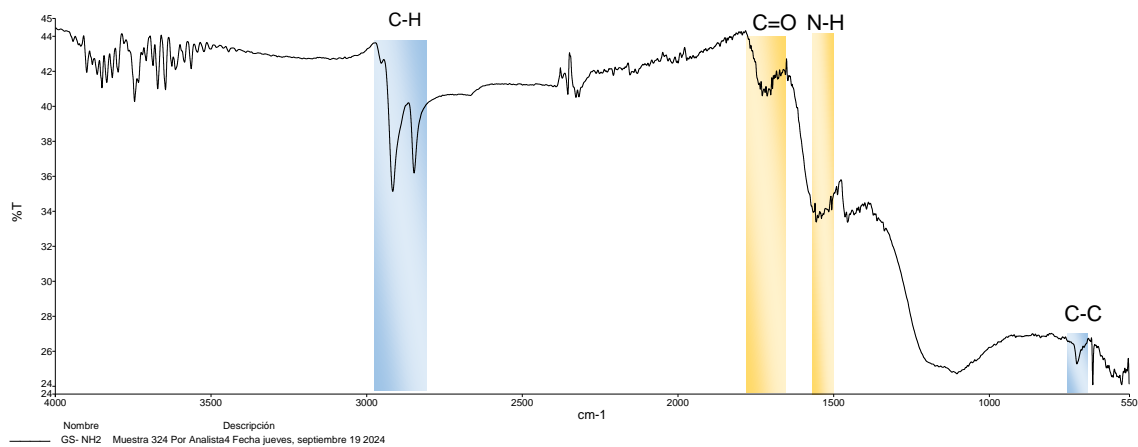


Figura 4.41 Espectro por medio de FTIR del GS1-NH2

4.2.4.2 Termogravimetría (TGA)

Una de las pruebas más relevantes en la industria de la lubricación es el análisis del comportamiento térmico de los aditivos. Las muestras GS2-NH2 y GS1-Ole se sometieron a una rampa de temperatura de 25 °C a 500 °C en el TAG, bajo una atmósfera de nitrógeno.

En el termograma, se observa que el GS1-Ole presenta una mayor pérdida de masa de 56.6% a una temperatura de 235.1 °C causada por la eliminación de los grupos ácidos carboxílico. Esto indica una mayor funcionalización del GS1-Ole en comparación con GS1-NH2, que mostró un onset a 218.8°C y una pérdida de masa del 45.99%. Estos resultados se presentan en la Figura 4.42 y la Tabla 4.18.

Tabla 4.18 Resultados del termograma para GS1-NH2 y GS-Ole.

	GS1-NH2	GS1-Ole
Onset	218.8 °C	235.1 °C
Pérdida de masa	45.99%	56.6%

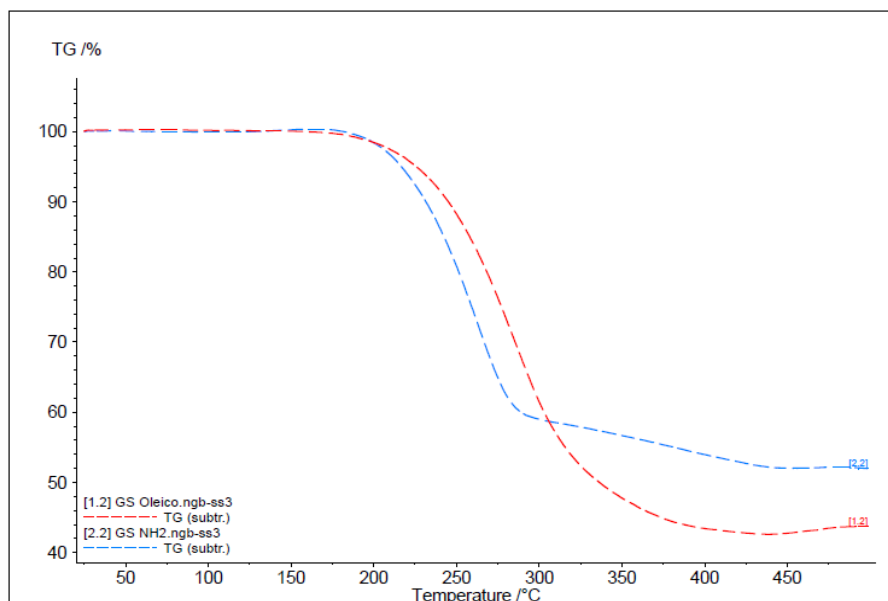


Figura 4.42 Termograma de 25 a 500°C de GS1-NH2 y GS1-Ole

4.2.4.3 Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que se utiliza para caracterizar el carbono con hibridación sp^2 y sp^3 , materiales similares al grafeno. La caracterización de las muestras evaluadas en polvo se realizó en un portaobjetos forrado con papel aluminio, donde se colocó una gota de etanol y el polvo a evaluar, fijando así el material. El análisis se llevó a cabo en una longitud de onda de 532 nm.

Los espectros Raman se realizaron en un rango de enfoque de 1100 a 2000 cm^{-1} . En la primera muestra, se analizó el grafeno como referencia, mostrando la banda G situada a 1586 cm^{-1} , que representa el esqueleto del grafeno debido a una vibración de estiramiento en el plano de hibridación sp^2 . La banda D, que se observa en el rango 1338-1355 cm^{-1} , indica defectos o deformación en el esqueleto del grafeno sp^2 , causados por la rotura de enlaces y la unión de grupos con oxígeno (Fig.4.43 a).¹¹⁸

Los picos fuentes D y G en el espectro sugieren que los materiales tienen un tamaño de cristal pequeño en el grafeno y GO (Figs.4.43 a y b). Sin embargo, en la funcionalización de GS-NH₂, se observa un incremento en la intensidad de estos picos. La relación D/G varía significativamente con el tamaño del cristal; un aumento en el valor de D/G se relaciona con una disminución en el tamaño del cristal.

La relación de intensidad de las bandas D/G para el polvo GS1-NH₂ es 0,90, que es mayor que para el GO (0,85), lo que indica que la funcionalización afecta el carbono grafito. Se sabe que la relación ID/IG varía inversamente con el tamaño del cristal, sugiriendo que el valor de ID/IG está relacionado con una disminución en el tamaño del cristal.

En el espectro Raman de GS1-NH₂ (Fig. 4.43c) se observan dos pequeños picos a 219 y 472, indicando la presencia de enlace S-S dentro del compuesto.¹¹⁴

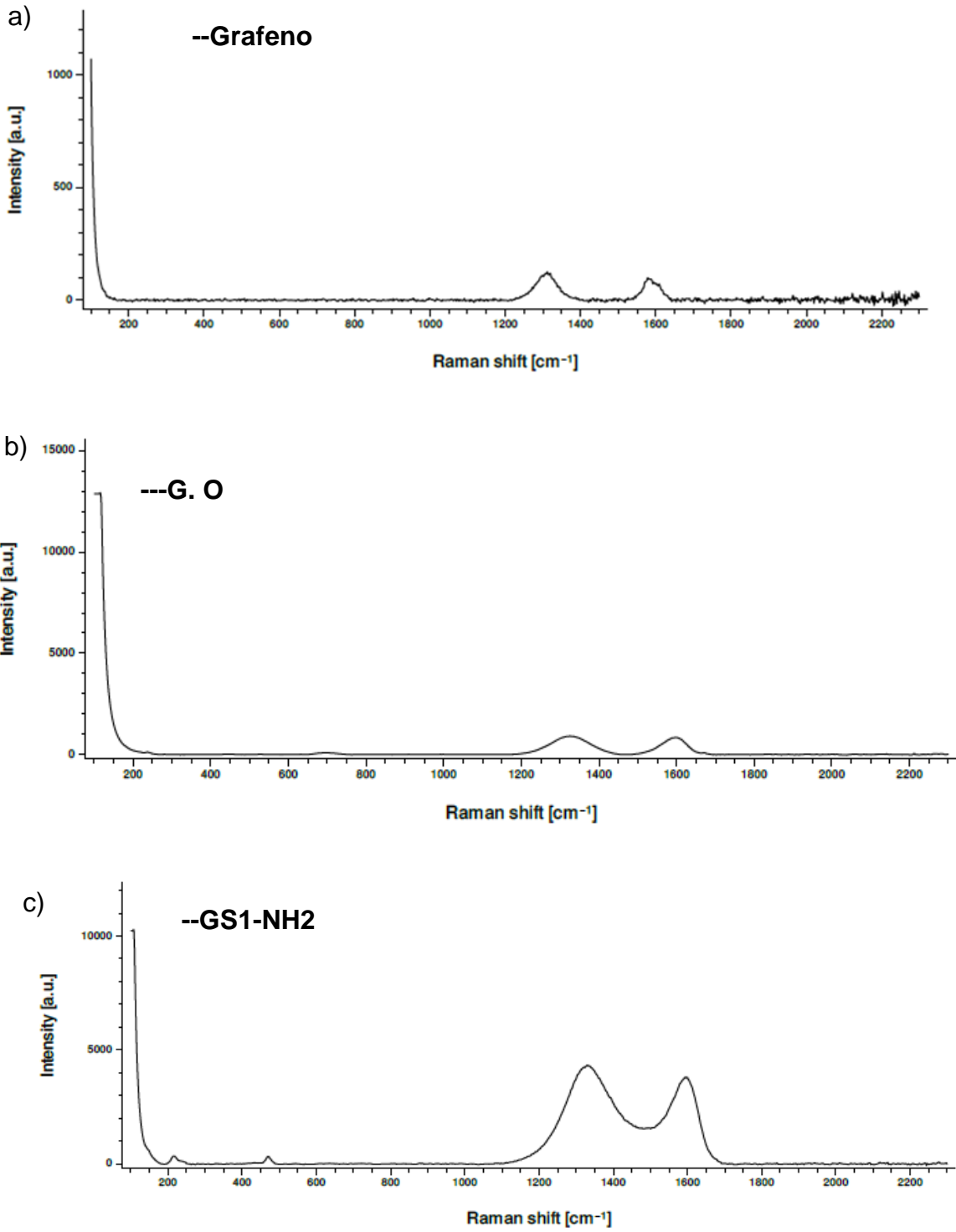


Figura 4.43 Espectros Raman de a) Grafeno, b) G.O y c) GS1-NH2.

4.2.4.4 Tamaño de partícula

Uno de los objetivos de la funcionalización de una molécula es el de mejorar su estabilidad de dispersión en un medio definido. En el caso de las partículas GS1-NH₂ y GS1-Ole, se observa que la dispersión en diferentes aceites base muestran un tamaño de partícula variable.

En la Figura 4.44 se presentan dispersiones de GS1, GS1-NH₂ y GS1-Ole en Ester 20, las cuales fueron dispersadas por 5 min utilizando únicamente un agitador magnético para probar su dispersión sin el uso de sonicación. Como se puede observar en la Fig.4.44, en ambos casos la funcionalización alquílica presenta dispersiones más homogéneas que el GS1, lo que las vuelve candidatos adecuados para usar en lubricantes industriales.

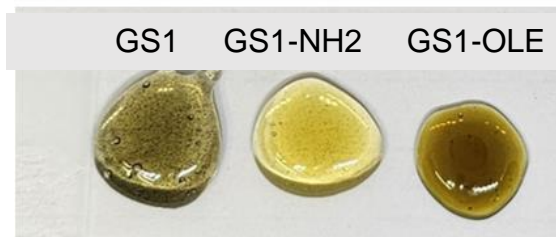


Figura 4.44 Solubilidad en Ester 20 con GS1, GS1-NH₂ y GS1-Ole.

En la Tabla 4.19, se observa cómo el tamaño de las partículas funcionalizadas con octadecil amina y ácido oleico cambia cuando son suspendidas en diferentes aceites base. Los diferentes picos en la Tabla 4.19 reflejan la variabilidad en el tamaño de las partículas cuando se dispersan en distintos aceites base.

En la Figura 4.45, la suspensión de GS1-NH₂ en PAO6 presenta un tamaño de partícula monodisperso. Sin embargo, en Ester 20 y aceite Hidrotratado, se observan diferentes tamaños de partículas. Un índice de polidispersión más alto indica una mayor variabilidad en el tamaño de las partículas, mientras que múltiples picos sugieren una dispersión menos uniforme.¹¹⁹

Tabla 4.19 Tamaño de las partículas GS1-NH2 y GS1-Ole incorporadas en aceites base.

	Índice de Polidispersión	Pico 1	Pico 2	Pico 3
GS1-NH2/PAO	175.4%	850 nm	-----	-----
GS1-NH2/Ester 20	35.3%	3.12 nm	67.78 nm	1230 nm
GS1-NH2 /Hidrotratado	42.4%	0.38 – 7.58 nm	948 nm	4182 -5207 nm
4GS1-Ole/PAO	135.05%	45.95 nm	70.77nm	4228 nm
GS1-Ole/Ester 20	38.1%	9.59 nm	42.6 nm	1093 nm
GS1-Ole /Hidrotratado	53.3%	27.27 nm	2286 nm	-----

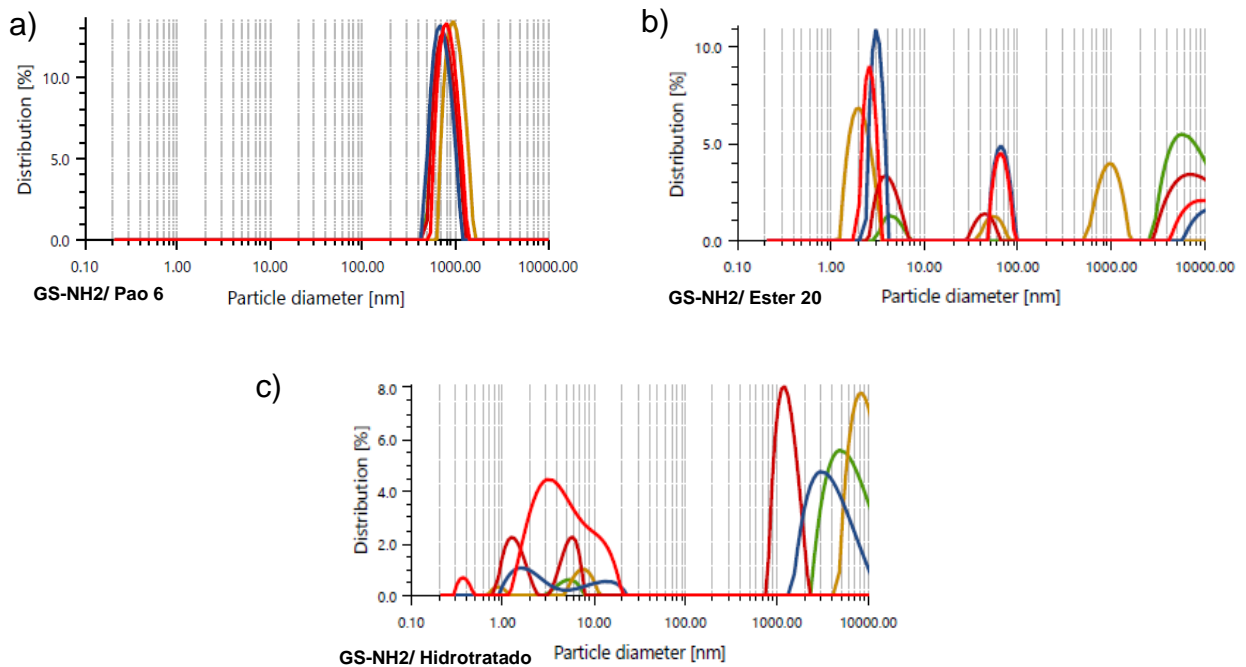


Figura 4.45 Tamaño de partícula de GS1-NH1 suspendido a) PAO b) Ester 20 y c)Hidrotratado

4.2.4.5 Tiempo de suspensión (estabilidad de dispersión)

El método empleado para evaluar el tiempo de estabilidad de suspensión para nanopartículas es un método desarrollado en un proyecto conjunto entre la empresa Interlub y el centro de investigación CIQA.

Las muestras anteriores se sometieron a un análisis de simulación de sedimentación acelerada, el cual consiste en colocar la muestra suspendidas en los aceites bases en la centrifugadora a 8000 rpm por 36 min. Cada lapso de 36 min equivale a 90 días en anaquel, así, por ejemplo, 72 min simulan 180 días en almacenamiento.

Posteriormente, las muestras se miden con un láser rojo y azul, leyendo primero un blanco y enseguida la muestra del aceite con las partículas suspendidas. La lectura obtenida de la muestra recién preparada se toma como tiempo cero y las dispersiones se analizaron simulando 90, 180 y 270 días por centrifugación.

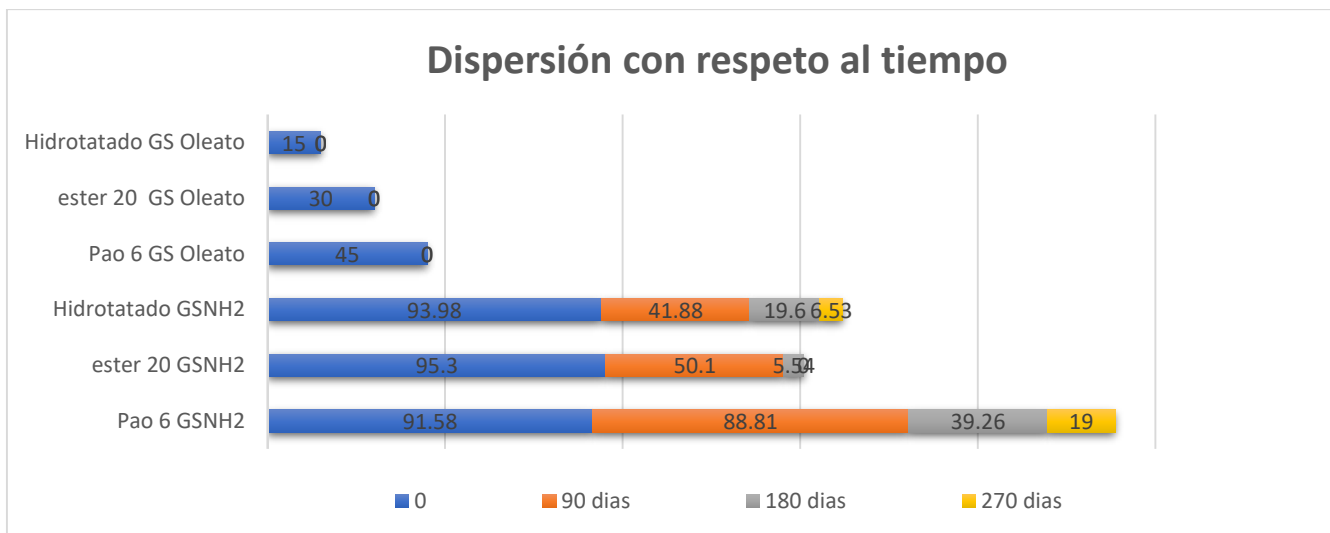
Una vez centrifugada la muestra, es necesario trasladar a un tubo de vidrio, sin arrastrar los sedimentos sólidos. El tubo de vidrio se introduce en una cabina, donde se presiona el láser para obtener un valor en comparación con respecto a la referencia leída previamente. En la Fig.4.46, se presenta el seguimiento de la muestra GS1-NH2 con 200 ppm disuelta en PAO6 y centrifugada para simular un periodo de 270 días de almacén.



Figura 4.46 Simulación de periodo de almacenamiento (GS1-NH2/PAO6)

El material GS1-NH2 presenta una dispersión ideal en los tres diferentes aceites bases, mostrando una estabilidad notable en el PAO 6 hasta por 270 días con un 19% de partículas suspendidas de GS1-NH2. En contraste, GS1-Ole muestra una precipitación en un periodo de 90 días en los tres tipos de aceites base establecidos (Hidrotratado, Ester 20 y PAO). Estos resultados se pueden apreciar en la gráfica 4.1.

Una dispersión estable asegura que las propiedades lubricantes se mantengan uniformes, proporcionando una protección constante contra el desgaste y la fricción.



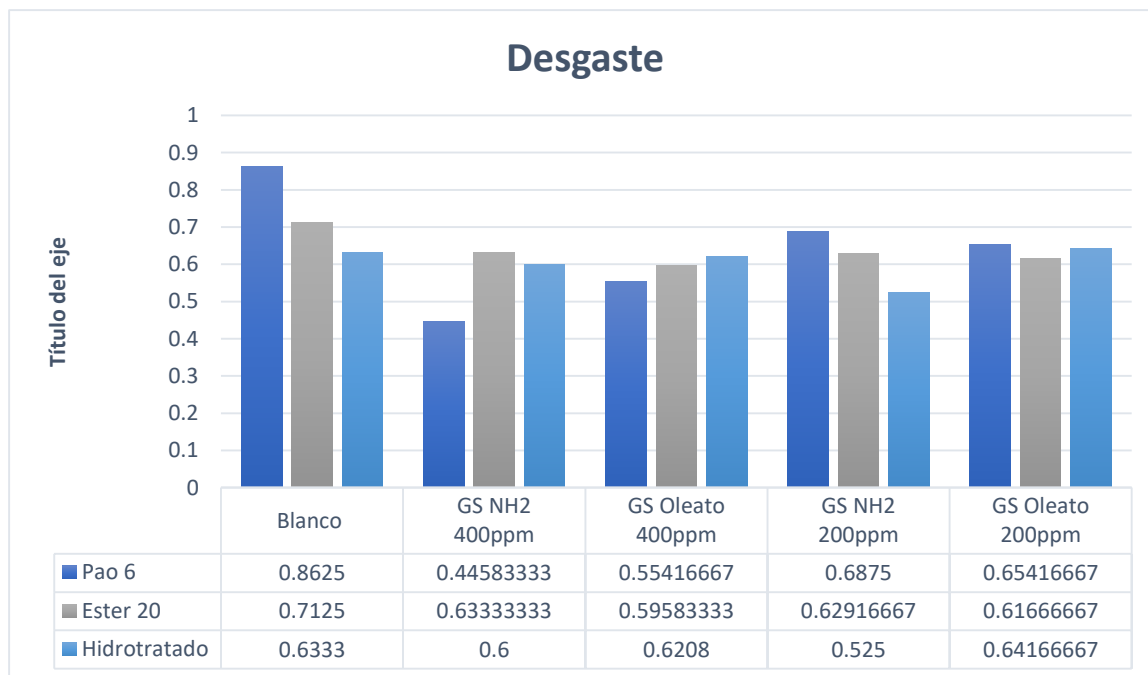
Grafica 4.1 Simulación de dispersión con respecto al tiempo.

4.2.4.6 Desgaste cuatro bolas

La prueba de 4 bolas es una técnica utilizada para evaluar las propiedades de los lubricantes, específicamente su capacidad para prevenir el desgaste y soportar presiones extremas. Las muestras fueron sometidas a una prueba de desgaste por 60 minutos, con una carga de 40 kg, a 1200 rpm y una temperatura de 72°C, como mínimo tres repeticiones.

Uno de los puntos críticos de un lubricante sólido es su desempeño con inhibidor de desgaste. En la gráfica 4.2, se muestra el uso de los aditivos GS1-NH2 y GS1-Ole en tres diferentes aceites base con dos concentraciones: 200 ppm y 400 ppm, utilizando la prueba de cuatro bolas.

Los aceites base presentan una huella de desgaste mayor en la mayoría de los casos. Sin embargo, al utilizar un aditivo como GS1-NH2 y GS1-Ole, la resistencia al desgaste mejora significativamente. De los dos, GS1-Ole muestra una menor inhibición del desgaste en estas concentraciones evaluadas (200 y 400 ppm), en comparación con GS1-NH2.



Gráfica 4.2 Pruebas de desgaste en cuatro bolas

Los resultados obtenidos del desgaste muestran un mejor desempeño del aditivo GS1-NH2 mostrando la menor huella de desgaste (0.445 mm) indicando excelente capacidad para prevenir el desgaste comparado con el blanco. En la Figura 4.47 se puede observar la huella de desgaste en las bolas de GS1-NH2/PAO6 a 200 y 400 ppm.

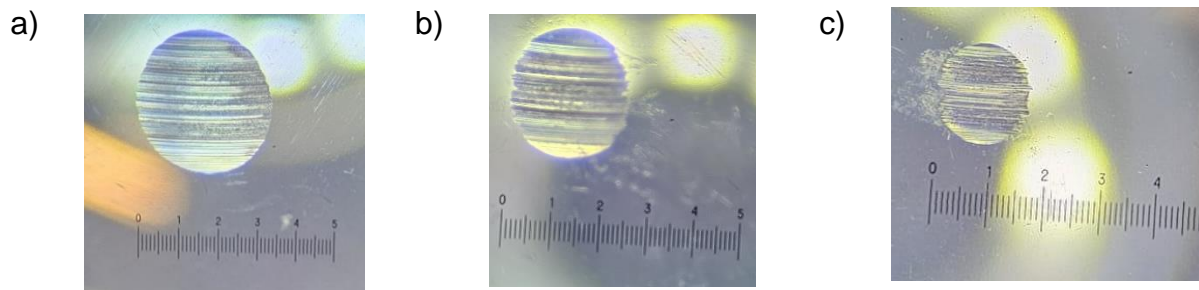
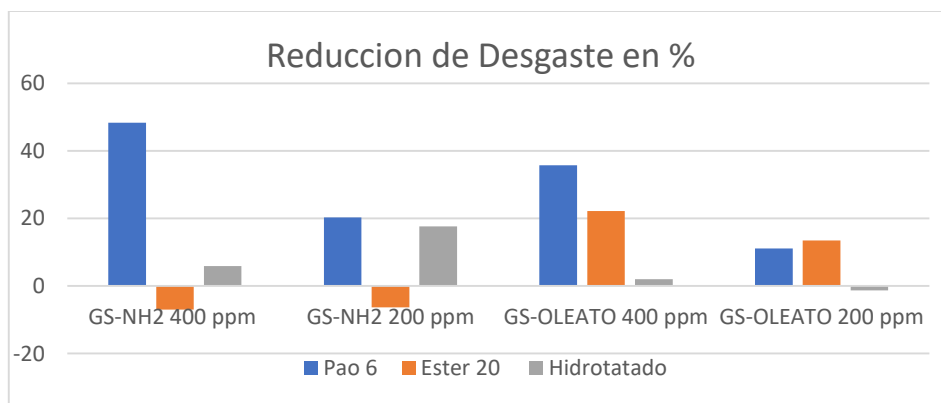


Figura 4.47 Huella de desgaste a) PAO 6 b) PAO6 GS-NH₂ 200 c) PAO6 GS-NH₂ 400 ppm.

El uso del aditivo GS1-NH2 presenta una mejor compatibilidad con PAO6 y aceite hidrotratado, reduciendo el desgaste en un 48.3% y 5.88% respectivamente, a una concentración de 400 ppm. Al utilizar una concentración de 200 ppm de GS1-NH2, la reducción del desgaste en PAO6 es del 20.29%, casi la mitad. Sin embargo, en aceite hidrotratado, una concentración de 200 ppm de GS1-NH2 aumenta la reducción del desgaste a un 17.65%. Esto demuestra que una mayor concentración de GS1-NH2 en PAO6 mejora la reducción del desgaste, mientras que una menor concentración de GS1-NH2 en aceite hidrotratado resulta en una mejor reducción del desgaste. Como se observa en la gráfica 4.3.

Por otro lado, el aditivo GS1-Ole mostró una reducción del desgaste en PAO6 y Ester 20 del 35.75% y 22.22%, respectivamente, a una concentración de 400 ppm, destacando que ambos aditivos funcionan de manera eficiente con PAO6.



Gráfica 4.3 Porcentaje de reducción de desgaste.

Conclusiones

Se sintetizaron 3 catalizadores metálicos cuyo proceso de formación involucró 6 pasos, modificando en cada uno de ellos fue su núcleo coraza. El catalizador que demostró una mayor eficiencia y periodos de reacción más cortos (2.5 h en la primera reacción) fue el catalizador 2 HTM. La reutilización de este catalizador fue hasta por 4 ocasiones conservando su estructura y propiedades.

El seguimiento de la reacción en los heterociclos nos permitió por medio de espectroscopia FTIR comprobar y determinar el tiempo de la reacción de ciclación, es decir, la formación del anillo heterocíclico. Estas reacciones se realizaron con cuatro catalizadores (HMAT, 2HMAT, TEA y NH_4Cl) descartando en la primera reacción HMAT y en la segunda a TEA.

La implementación de nuevos catalizadores en la industria puede optimizar el tiempo de espera de un producto. Además, el catalizador 2HMAT puede ser implementado en muchas rutas de síntesis por su parte catiónica y aniónica, y, sobre todo, por su fácil extracción del medio. Un ejemplo de ello sería la síntesis de ésteres de viscosidades bajas (es decir, con viscosidades menores 500 cSt).

En cuanto al Heterociclo 1, este presenta una temperatura de descomposición térmica más alta (436.3°C) en comparación al Heterociclo 2 (339°C). Además, el Heterociclo 1 es completamente soluble en bases oleosas, a diferencia del Heterociclo 2 que es un polvo y necesita agitación. Sin embargo, la molécula Heterociclo 2 contiene dos grupos imidazol, lo que proporciona una mejor protección al cobre.

Tanto el Heterociclo 1 como el Heterociclo 2 son óptimos como aditivos lubricantes, cada uno con sus propias ventajas. El Heterociclo 1 es preferido para aplicaciones que demandan alta estabilidad térmica y facilidad de uso, mientras que Heterociclo 2 es ideal para situaciones donde la protección del cobre es crucial.

Por otro lado, el azufre tiende a integrarse al metal, por lo que se realizó la funcionalización del grafeno con este elemento, obteniendo diferentes concentraciones de azufre en las láminas de Óxido de Grafeno. Se estableció que un mejor coeficiente de

fricción se encuentra entre 4 y 7%, ya que una menor concentración de azufre en la funcionalización se obtiene un menor desgaste. Por esta razón, se evaluó a diferentes concentraciones, desde 100 ppm hasta 1000 ppm, determinando que 300 ppm es el punto estratégico para su implementación en aceite hidrotratado, logrando un coeficiente de fricción menor. Por lo tanto, se optó por la muestra GS1 que contiene 4 a 7% de azufre como materia prima para las segundas funcionalizaciones.

La capacidad del aditivo GS1-NH₂ para mantenerse dispersa en PAO6 y aceite hidratado durante un periodo de 270 días, junto con una reducción del desgaste del 48.31% en PAO6 y del 5.88% en aceite hidrotratado, indica que los lubricantes formulados con GS1-NH₂ pueden tener una vida útil más larga sin necesidad de agitación constante.

El aditivo GS1-Ole muestra una mejor compatibilidad con Ester 20. Sin embargo, es menos estable en términos de dispersión a largo plazo.

Los GS1-NH₂ y GS1-OLE han demostrado ser altamente eficaces como aditivos inhibidores de desgaste en equipos mecánicos. Estos aditivos no solo reducen significativamente el desgaste prolongando la vida útil del equipo, sino que también generan un considerable ahorro económico para las empresas.

Una de las características destacadas de GS1-NH₂ y GS1-OLE es su dispersión en medios oleosos, lo que les permite trabajar eficazmente incluso en un periodo de anaquel largo. Los estudios han mostrado que estos aditivos pueden reducir el desgaste hasta en un 48.31%, lo que representa una mejora notable en la protección de las piezas mecánicas.

Finalmente, la aplicación de estos aditivos se realiza en concentraciones del orden de ppm, lo que contribuye a mantener las piezas lubricadas más limpias y reduce la acumulación de suciedad. Además, estos materiales ya contienen azufre, eliminando la necesidad de añadirlo a los lubricantes y, por ende, minimizando la corrosión en el sistema. Por lo tanto, se concluye que los aditivos GS1-NH₂ y GS1-OLE no solo mejoran la eficiencia y durabilidad de los equipos mecánicos, sino que también ofrecen beneficios económicos y ambientales al reducir la necesidad de mantenimiento y la corrosión

i Abreviaciones

Abreviación	Nombre
HMAT	Catalizador metálico desarrollado con 1L(1M) de hexametilentetramina
2HMAT	Catalizador metálico desarrollado con 2L(1M) de hexametilentetramina
TEA	Catalizador metálico desarrollado con 1L(1M) de Trietanolamina
Ester 20	Tri metilol propane caprilato
Hidrotratado	aceite mineral hidrotratado SN600
Heterociclo 1	1- octadecano 2,4,5- Trifenilimidazol
Heterociclo 1 M	1- octadecano 2,4,5- Trifenilimidazol sintetizado con catalizador metálico
Heterociclo 2	1,1butano-di 2-fenil-bencimidazo
Heterociclo 2 M	1,1butano-di 2-fenil-bencimidazo sintetizado con catalizador metálico
GO	Grafeno oxidado
GS	Grafeno funcionalizado con Azufre
GS1	Grafeno funcionalizado con Azufre (5- 7 %S)
GS2	Grafeno funcionalizado con Azufre (21-32 %S)
GS3	Grafeno funcionalizado con Azufre (37-43%S)
GS4	Grafeno funcionalizado con Azufre (67-70 % S)
GS5	Grafeno funcionalizado con Azufre (88- 95%)
GS- Ole	Grafeno funcionalizado con azufre y posterior Ac. oleico
GS -NH2	Grafeno funcionalizado con azufre y posterior Octadecil amina
AFM	ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$.)
A.O	Ácido oleico
PVA	Alcohol polivinílico
TEOS	Tetraetil ortosilicato
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

ii Materiales

Material	Proveedor
(3-cloropropil) trietoxisilano	Sigma-Adrich
4-metilbenzaldehído	Sigma-Adrich
Aceite hidrotratado	LEA internacional
Acetato de amonio	Sigma-Adrich
Acetonitrilo	J.T.Baker
Ácido fosfomolibdico	Sigma-Adrich
Ácido oleico	GRUPO BERHFER
Alcohol polivinílico	Sigma-Adrich
Benzaldehído	Sigma-Adrich
Benzil	Sigma-Adrich
Carbon disulfide	Sigma-Adrich
Cloruro de amonio	Fermont
Di-bromo butano	Sigma-Adrich
Dicloro metano	Sigma-Adrich
Ester 20	Patech
Etanol	Fermont
FeCl ₂ 4H ₂ O	Sigma-Adrich
FeCl ₃ -6 H ₂ O	Sigma-Adrich
Grafeno oxidado	Ceylon Graphene Technologies
Hexametilentetramina	Sigma-Adrich
Hidróxido de sodio	Fermont
Imidazol	Sigma-Adrich
Octadecil amina	Quimi-KAO
O-fenilenediamina	Sigma-Adrich
PAO 6	Exxon movil
Sílica gel	Sigma-Adrich
Tetraetil ortosilicato	SiSiB SILICONES
Trietanolamina	ALMACEN DE DROGAS LA PAZ
Xileno	Fermont

Bibliografía

1. Harrington LMB. Sustainability Theory and Conceptual Considerations: A Review of Key Ideas for Sustainability, and the Rural Context. *Pap Appl Geogr.* 2016;2(4):365-382. doi:10.1080/23754931.2016.1239222
2. Ostos Ortiz OL, Aparicio-Gómez OY, Von Feigenblatt OF. Assessing a country 's scientific contribution towards sustainability from higher education: a methodology for measuring progress towards the Sustainable Development Goals (SDG). *Rev Interam Investig Educ y Pedagog RIIEP.* 2023;16(2). doi:10.15332/25005421.8848
3. Zainal NA, Zulkifli NWM, Gulzar M, Masjuki HH. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. *Renew Sustain Energy Rev.* 2018;82(June 2017):80-102. doi:10.1016/j.rser.2017.09.004
4. Geethanjali G, Padmaja K V., Prasad RBN. Synthesis, Characterization, and Evaluation of Castor Oil-Based Acylated Derivatives as Potential Lubricant Base Stocks. *Ind Eng Chem Res.* 2016;55(34):9109-9117. doi:10.1021/acs.iecr.6b01550
5. Zhou Y, Qu J. Ionic Liquids as Lubricant Additives: A Review. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017;9(4):3209-3222. doi:10.1021/acsami.6b12489
6. Bremmer BJ, Plonsker L. *BIO-BASED LUBRICANTS A Market Opportunity Study Update.*
7. Zheng D, Wang X, Zhang M, Liu Z, Ju C. Anticorrosion and lubricating properties of a fully green lubricant. *Tribol Int.* 2019;130:324-333. doi:10.1016/j.triboint.2018.08.014
8. Li Y, Li H, Fan X, Xu X, Zhu M. Oil-soluble deep eutectic solvent as high-performance green lubricant additives for PAO 40 and PEG 200. *Tribol Int.* 2023;186:108602. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2023.108602
9. Holmberg K, Andersson P, Nylund NO, Mäkelä K, Erdemir A. Global energy consumption due to friction in trucks and buses. *Tribol Int.* 2014;78:94-114. doi:10.1016/j.triboint.2014.05.004
10. Chen S, Chen Q, Wang B, Lu H. Carbon dots grafted by oil-soluble polymer brushes derived from bis-alkyl chain monomers as a lubricant additive of poly- α -olefin with outstanding friction-reducing, anti-wear and anti-rust properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2025;704:135392. doi:10.1016/j.colsurfa.2024.135392
11. Gu Y, Fei J, Zheng X, et al. Graft PEI ultra-antiwear nanolayer onto carbon spheres as lubricant additives for tribological enhancement. *Tribol Int.* 2021;153(July 2020):106652. doi:10.1016/j.triboint.2020.106652
12. Nazeera Banu VR, Rajendran S, Senthil Kumaran S. Investigation of the inhibitive effect of Tween 20 self assembling nanofilms on corrosion of carbon steel. *J Alloys*

Compd. 2016;675:139-148. doi:10.1016/j.jallcom.2016.02.247

13. Fouda AS, Ismail MA, Abousalem AS, Elewady GY. Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition of 4-amidinophenyl-2,2'-bifuran and its analogues in acidic media. *RSC Adv.* 2017;7(73):46414-46430. doi:10.1039/C7RA08092A
14. Kazemi M, Ghobadi M, Mirzaie A. Cobalt ferrite nanoparticles (CoFe₂O₄ MNPs) as catalyst and support: magnetically recoverable nanocatalysts in organic synthesis. *Nanotechnol Rev.* 2018;7(1):43-68. doi:10.1515/ntrev-2017-0138
15. Safari J, Zarnegar Z. A highly efficient magnetic solid acid catalyst for synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazoles under ultrasound irradiation. *Ultrason Sonochem.* 2013;20(2):740-746. doi:10.1016/j.ultsonch.2012.10.004
16. Martini A, Burris DL, Cayer-Barrioz J, Spencer ND. Publishing Science in Tribology: The Past, Present and Future of Tribology Letters. *Tribol Lett.* 2021;69(2):76. doi:10.1007/s11249-021-01450-w
17. Ludema K. History of Tribology and its Industrial Significance. In: *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap Between the Macro- and Micro/Nanoscales.* Springer Netherlands; 2001:1-11. doi:10.1007/978-94-010-0736-8_1
18. Erdi Korkmaz M, Kumar Gupta M. Nano lubricants in machining and tribology applications: A state of the art review on challenges and future trend. *J Mol Liq.* 2024;407:125261. doi:10.1016/j.molliq.2024.125261
19. API | API 1509 Documents. Accessed November 10, 2024. <https://www.api.org/products-and-services/engine-oil/documents/api-1509-documents>
20. Cisson CM, Rausina GA, Stonebraker PM. Human health and environmental hazard characterisation of lubricating oil additives. *Lubr Sci.* 1996;8(2):145-177. doi:10.1002/LS.3010080205
21. Zhou Y, Dyck J, Graham TW, Luo H, Leonard DN, Qu J. Ionic Liquids Composed of Phosphonium Cations and Organophosphate, Carboxylate, and Sulfonate Anions as Lubricant Antiwear Additives. *Langmuir.* 2014;30(44):13301-13311. doi:10.1021/la5032366
22. Stump BC, Zhou Y, Luo H, Leonard DN, Viola MB, Qu J. New Functionality of Ionic Liquids as Lubricant Additives: Mitigating Rolling Contact Fatigue. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019;11(33):30484-30492. doi:10.1021/acsami.9b10001
23. Chacon-Teran MA, Moustafa C, Luu J, Martini A, Findlater M. Pyrylium- and Pyridinium-Based Ionic Liquids as Friction Modifiers for Greases. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2024;16(10):13346-13351. doi:10.1021/acsami.4c01750
24. Hamnas A, Unnikrishnan G. Green lubrication: Mustard oil-based bio-lubricant enhanced with waste eggshell-derived CaO nanoparticles for sustainable and eco-friendly industrial solutions. *J Clean Prod.* 2024;453:142184. doi:10.1016/j.jclepro.2024.142184

25. García Sánchez JL, Molina Grima E, García Camacho F, Sánchez Pérez J a, López Alonso D. Corrosion Inhibitors. *Grasas Y Aceites*. 2001;LIX(c):121-129. doi:10.3989/egeogr.2001.i245.267
26. ISO 8044:2020(en), Corrosion of metals and alloys — Vocabulary. Accessed November 10, 2024. <https://www.iso.org/obp/ui/es/#iso:std:iso:8044:ed-5:v1:en>
27. Betton Cl. *Chemistry and Technology of Lubricants.*; 1997. doi:10.1007/978-94-017-1021-3_13
28. Feng L, Zhang S, Lu Y, Tan B, Chen S, Guo L. Synergistic corrosion inhibition effect of thiazolyl-based ionic liquids between anions and cations for copper in HCl solution. *Appl Surf Sci*. 2019;483(February):901-911. doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.299
29. Martins MAP, Frizzo CP, Tier AZ, Moreira DN, Zanatta N, Bonacorso HG. Update 1 of: Ionic liquids in heterocyclic synthesis. *Chem Rev*. 2014;114(20):PR1-PR70. doi:10.1021/cr500106x
30. L. L. Shreir, G. T. Burstein RAJ. *Corrosion 2*. third. (Oxford ; Boston : Butterworth-Heinemann ©1994., ed.).
31. Zhou X, Yang H, Wang F. BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution. *Electrochim Acta*. 2011;56(11):4268-4275. doi:10.1016/j.electacta.2011.01.081
32. Quraishi MA, Chauhan DS, Saji VS. Heterocyclic corrosion inhibitors. In: *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors*. Elsevier; 2020:1-19. doi:10.1016/B978-0-12-818558-2.00001-1
33. Babić-Samardžija K, Lupu C, Hackerman N, Barron AR, Luttge A. Inhibitive properties and surface morphology of a group of heterocyclic diazoles as inhibitors for acidic iron corrosion. *Langmuir*. 2005;21(26):12187-12196. doi:10.1021/la051766l
34. Singh G, Girdhar S, Sharma RP, Starynowicz P, Singh B. Carbofunctional Silatrane Possessing Imidazole Moiety: Synthesis, Characterization, and Antibacterial Studies. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*. 2014;189(11):1732-1745. doi:10.1080/10426507.2014.902822
35. Pedroso de Lima F, Lence E, Suárez de Cepeda P, et al. Regioselective Synthesis of 2-Aryl-5-cyano-1-(2-hydroxyaryl)-1 H -imidazole-4-carboxamides Self-Assisted by a 2-Hydroxyaryl Group. *ACS Omega*. 2022;7(27):23289-23301. doi:10.1021/acsomega.2c01399
36. Xu G, Bai X, Dang Q. Aromatic Heterocycles as Productive Dienophiles in the Inverse Electron-Demand Diels–Alder Reactions of 1,3,5-Triazines. *Acc Chem Res*. 2020;53(4):773-781. doi:10.1021/acs.accounts.9b00604
37. Jacobi PA. *Introduction to Heterocyclic Chemistry*. John Wiley & Sons; 2018.
38. Tolomeu HV, Fraga CAM. Imidazole: Synthesis, Functionalization and

Physicochemical Properties of a Privileged Structure in Medicinal Chemistry. *Molecules*. 2023;28(2):838. doi:10.3390/molecules28020838

39. Saxer S, Marestin C, Mercier R, Dupuy J. The multicomponent Debus–Radziszewski reaction in macromolecular chemistry. *Polym Chem*. 2018;9(15):1927-1933. doi:10.1039/C8PY00173A
40. Abotaleb A, Abounahia N, Makeen S, et al. Assessing the recyclability of spent fluid catalytic cracking catalyst for sustainable dry reforming of methane. *Fuel*. 2024;373:132356. doi:10.1016/j.fuel.2024.132356
41. Kazemi M. Reusable nanomagnetic catalysts in synthesis of imidazole scaffolds. *Synth Commun*. 2020;50(14):2095-2113. doi:10.1080/00397911.2020.1728334
42. Ben Haj Fraj S, Chaabene M, Agren S, et al. High incorporation of magnetite nanoparticles inside tetraaza macrocyclic Schiff base cavity: spectroscopic characterization and modeling by DFT calculation. *J Iran Chem Soc*. 2022;19(12):4803-4822. doi:10.1007/s13738-022-02638-0
43. Mehdaoui R, Agren S, Dhahri A, et al. New sonochemical magnetite nanoparticles functionalization approach of dithiooxamide–formaldehyde developed cellulose: From easy synthesis to recyclable 4-nitrophenol reduction. *Appl Organomet Chem*. 2021;35(7). doi:10.1002/aoc.6257
44. Ben Haj Fraj S, Agren S, El Haskouri J, et al. Green synthesis and characterization of trisubstituted imidazole derivatives by an ecofriendly and efficient heterogenous nanocatalyst based on magnetite nanoparticles coated modified nanocellulose. *J Mol Struct*. 2025;1321:140137. doi:10.1016/j.molstruc.2024.140137
45. Han X, Zhou F, Liu X, et al. Magnetic chitosan supported copper particles as a heterogeneous catalyst for benzaldehyde glycol acetal reaction. *Int J Biol Macromol*. 2024;281:136269. doi:10.1016/j.ijbiomac.2024.136269
46. Shi Y. Cu(II) complex heterogenized on magnetic mesoporous nanocomposite (SBA-16@Fe₃O₄) as an efficient catalyst for the reduction of nitro compounds. *J Saudi Chem Soc*. 2024;28(6):101944. doi:10.1016/j.jscs.2024.101944
47. Ashayeri Harati F, Amrollahi MA, Zaghaghi Z. SiO₂ Coating-Modified Magnetic Lidocaine as a Catalyst for the Synthesis of Quinazolin-4-ones, Benzo[d]thiazoles, and Benzo[d]imidazoles. *Polycycl Aromat Compd*. 2024;44(5):3501-3522. doi:10.1080/10406638.2023.2237625
48. Riaz S, Akbar A, Naseem S. Controlled Nanostructuring of Multiphase Core-Shell Iron Oxide Nanoparticles. *IEEE Trans Magn*. 2014;50(1):1-4. doi:10.1109/TMAG.2013.2274953
49. Iguchi T, Takenaka S, Nakagawa K, Orita Y, Matsune H, Kishida M. Production of Carbon Nanotube by Ethylene Decomposition over Silica-Coated Metal Catalysts. *Top Catal*. 2009;52(6-7):563-570. doi:10.1007/s11244-009-9191-7
50. de Montferrand C, Hu L, Lalatonne Y, et al. SiO₂ versus chelating agent@ iron oxide nanoparticles: interactions effect in nanoparticles assemblies at low magnetic

- field. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2015;73(3):572-579. doi:10.1007/s10971-014-3526-y
51. Yue H, Shin JM, Tegafaw T, et al. Magnetic separation of nucleic acids from various biological samples using silica-coated iron oxide nanobeads. *J Nanoparticle Res.* 2020;22(12):366. doi:10.1007/s11051-020-05101-4
 52. Akkoç M, Buğday N, Altın S, Kiraz N, Yaşar S, Özdemir İ. N-heterocyclic carbene Pd(II) complex supported on Fe₃O₄@SiO₂: Highly active, reusable and magnetically separable catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in aqueous media. *J Organomet Chem.* 2021;943. doi:10.1016/j.jorganchem.2021.121823
 53. Meng G, Kakalis L, Nolan SP, Szostak M. A simple ¹H NMR method for determining the σ -donor properties of N-heterocyclic carbenes. *Tetrahedron Lett.* 2019;60(4):378-381. doi:10.1016/j.tetlet.2018.12.059
 54. Ranganath KVS, Kloesges J, Schäfer AH, Glorius F. Asymmetrische Nanokatalyse: N-heterocyclische Carbene als chirale Modifikatoren von Fe₃O₄/Pd-Nanopartikeln. *Angew Chemie.* 2010;122(42):7952-7956. doi:10.1002/ange.201002782
 55. ABDELWAHAB M, SAID A. Phosphomolybdic acid supported on silica gel and promoted with alkali metal ions as catalysts for the esterification of acetic acid by ethanol. *J Mol Catal A Chem.* Published online August 2, 2005. doi:10.1016/j.molcata.2005.06.038
 56. Malpani SK, Goyal D, Katara S, Rani A. Green, efficient and economical coal fly ash based phosphomolybdic acid catalysts: preparation, characterization and application. *Chem Pap.* 2021;75(7):3017-3034. doi:10.1007/s11696-020-01501-x
 57. Das B, Krishnaiah M, Laxminarayana K, Nandankumar D. Silica Supported Phosphomolybdic Acid: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Friedlander Synthesis of Quinolines. *Chem Pharm Bull.* 2008;56(7):1049-1051. doi:10.1248/cpb.56.1049
 58. Esmailpour M, Javidi J, Zandi M. One-pot synthesis of multisubstituted imidazoles under solvent-free conditions and microwave irradiation using Fe₃O₄@SiO₂-imid-PMA_n magnetic porous nanospheres as a recyclable catalyst. *New J Chem.* 2015;39(5):3388-3398. doi:10.1039/c5nj00050e
 59. Lince JR. Effective Application of Solid Lubricants in Spacecraft Mechanisms. *Lubricants.* 2020;8(7):74. doi:10.3390/lubricants8070074
 60. Gustavsson F, Jacobson S. Diverse mechanisms of friction induced self-organisation into a low-friction material – An overview of WS₂ tribofilm formation. *Tribol Int.* 2016;101:340-347. doi:10.1016/j.triboint.2016.04.029
 61. Stefanov M, Enyashin AN, Heine T, Seifert G. Nanolubrication: How do MoS₂-based nanostructures lubricate? *J Phys Chem C.* 2008;112(46):17764-17767. doi:10.1021/jp808204n
 62. Chhowalla M, Amaratunga GAJ. Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature.* 2000;407(6801):164-167.

doi:10.1038/35025020

63. Huang G, Yu Q, Cai M, Zhou F, Liu W. Investigation of the lubricity and antiwear behavior of guanidinium ionic liquids at high temperature. *Tribol Int.* 2017;114(April):65-76. doi:10.1016/j.triboint.2017.04.010
64. Khemchandani B, Somers A, Howlett P, Jaiswal AK, Sayanna E, Forsyth M. A biocompatible ionic liquid as an antiwear additive for biodegradable lubricants. *Tribol Int.* 2014;77:171-177. doi:10.1016/j.triboint.2014.04.016
65. Arora H, Cann PM. Lubricant film formation properties of alkyl imidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids. *Tribol Int.* 2010;43(10):1908-1916. doi:10.1016/j.triboint.2010.03.011
66. Lu Q, Wang H, Ye C, Liu W, Xue Q. Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazolium- bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel-steel contact. *Tribol Int.* 2004;37(7):547-552. doi:10.1016/j.triboint.2003.12.003
67. Zheng G, Ding T, Huang Y, Zheng L, Ren T. Fatty acid based phosphite ionic liquids as multifunctional lubricant additives in mineral oil and refined vegetable oil. *Tribol Int.* 2018;123:316-324. doi:10.1016/j.triboint.2018.03.028
68. Synergistic effects of hexagonal boron nitride nanoparticles and phosphonium ionic liquids as hybrid lubricant additives.
69. Nasser KI, Liñeira del Río JM, López ER, Fernández J. Synergistic effects of hexagonal boron nitride nanoparticles and phosphonium ionic liquids as hybrid lubricant additives. *J Mol Liq.* 2020;311:113343. doi:10.1016/j.molliq.2020.113343
70. Wang YA, Li JX, Yan Y, Qiao LJ. Effect of electrical current on tribological behavior of copper-impregnated metallized carbon against a Cu–Cr–Zr alloy. *Tribol Int.* 2012;50:26-34. doi:10.1016/j.triboint.2011.12.022
71. Freschi M, Arrigoni A, Haiko O, et al. Physico-Mechanical Properties of Metal Matrix Self-Lubricating Composites Reinforced with Traditional and Nanometric Particles. *Lubricants.* 2022;10(3):35. doi:10.3390/lubricants10030035
72. Mishra D, Maurya R, Verma V, et al. Understanding the influence of graphene-based lubricant/coating during fretting wear of zircaloy. *Wear.* 2023;512-513:204527. doi:10.1016/j.wear.2022.204527
73. Yan Z, Nika DL, Balandin AA. Thermal properties of graphene and few-layer graphene: Applications in electronics. *IET Circuits, Devices Syst.* 2015;9(1):4-12. doi:10.1049/IET-CDS.2014.0093
74. Farivar F, Lay Yap P, Karunagaran RU, Losic D. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. *C.* 2021;7(2):41. doi:10.3390/c7020041
75. Han H, Zhang Y, Wang N, et al. Functionalization mediates heat transport in graphene nanoflakes. *Nat Commun.* 2016;7. doi:10.1038/NCOMMS11281
76. Tang Q, Wu QY, Gu L. Ultra-fast and stable dispersion of graphene oxi1. Tang Q,

- Wu QY, Gu L. Ultra-fast and stable dispersion of graphene oxide in lubricant oil toward excellent tribological property. *Tribol Int.* 2024;192:109214. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2023.109214de in lubric. *Tribol Int.* 2024;192:109214. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2023.109214
77. Anuar AU, Bonnia NN, Jamil NM, Affandi NDN. Graphene oxide based regenerated carbon waste tyre (rCB): Synthesis by modified Hummers method and characterization. *Mater Today Proc.* Published online March 2023. doi:10.1016/j.matpr.2023.02.280
 78. Thickett SC, Zetterlund PB. Functionalization of Graphene Oxide for the Production of Novel Graphene-Based Polymeric and Colloidal Materials. *Curr Org Chem.* 2013;17(9):956-974. doi:10.2174/1385272811317090009
 79. Du G, Zhang Y, Fan S, Song N, Zhang S, Zhang P. Self-dispersed molybdenum disulfide quantum dot/graphene crumpled ball as efficient high temperature lubricant additive. *Friction.* 2024;12(8):1771-1784. doi:10.1007/s40544-023-0853-4
 80. Gao F, Kotvis PV, Tysoe WT. The surface and tribological chemistry of chlorine- and sulfur-containing lubricant additives. *Tribol Int.* 2004;37(2):87-92. doi:10.1016/S0301-679X(03)00040-9
 81. Dai Y, Feng X, Liu Y, et al. Onion-like carbon nanoparticles as additives in lubricant oil deform inelastically during the wear testing for improved lubrication performances. *Mater Chem Phys.* 2024;314:128836. doi:10.1016/j.matchemphys.2023.128836
 82. Li L, Song B, Maurer L, et al. Molecular engineering of aromatic amine spacers for high-performance graphene-based supercapacitors. *Nano Energy.* 2016;21:276-294. doi:10.1016/j.nanoen.2016.01.028
 83. Fan M, Feng ZQ, Zhu C, et al. Recent progress in 2D or 3D N-doped graphene synthesis and the characterizations, properties, and modulations of N species. *J Mater Sci.* 2016;51(23):10323-10349. doi:10.1007/s10853-016-0250-8
 84. Ismail NA, Mohd Zulkifli NW, Chowdhury ZZ, Johan MR. Grafting of straight alkyl chain improved the hydrophobicity and tribological performance of graphene oxide in oil as lubricant. *J Mol Liq.* 2020;319:114276. doi:10.1016/j.molliq.2020.114276
 85. Wang Y, Pu J, Xia L, et al. Fabrication and Tribological Study of Graphene Oxide/Multiply-Alkylated Cyclopentanes Multilayer Lubrication Films on Si Substrates. *Tribol Lett.* 2014;53(1):207-214. doi:10.1007/s11249-013-0258-z
 86. Shanmugaraj AM, Yoon JH, Yang WJ, Ryu SH. Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. *J Colloid Interface Sci.* 2013;401:148-154. doi:10.1016/j.jcis.2013.02.054
 87. Choudhary S, Mungse HP, Khatri OP. Dispersion of alkylated graphene in organic solvents and its potential for lubrication applications. *J Mater Chem.* 2012;22(39):21032. doi:10.1039/c2jm34741e

88. Zulhanafi P, Syahrullail S, Faizin ZN. Tribological performance of trimethylolpropane ester bio-lubricant enhanced by graphene oxide nanoparticles and oleic acid as a surfactant. *Tribol Int.* 2023;183:108398. doi:10.1016/j.triboint.2023.108398
89. Yang C, Hou X, Li Z, Li X, Yu L, Zhang Z. Preparation of surface-modified lanthanum fluoride-graphene oxide nanohybrids and evaluation of their tribological properties as lubricant additive in liquid paraffin. *Appl Surf Sci.* 2016;388:497-502. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.067
90. Zhang Y, Wang B, Cui W, Barber GC, Hu M. Assessment of Tribological Properties of Oil-Based Flake WS₂-Oleic Acid Lubricant on Steel-Brass Sliding Contact. *Tribol Online.* 2020;15(4):293-299. doi:10.2474/trol.15.293
91. Chen T, Xia Y, Jia Z, Liu Z, Zhang H. Synthesis, Characterization, and Tribological Behavior of Oleic Acid Capped Graphene Oxide. Jiang J, ed. *J Nanomater.* 2014;2014(1). doi:10.1155/2014/654145
92. Yan Q, Ma H, Zhang D, Wen P, Fan M. Oleic acid modified oxide graphene/triazine-based covalent-organic frameworks composite: Cooperation between heterostructure and electrical double layer to enhance tribological performances. *Tribol Int.* 2023;178:108066. doi:10.1016/j.triboint.2022.108066
93. D4048 Standard Test Method for Detection of Copper Corrosion from Lubricating Grease. Accessed October 16, 2024. <https://www.astm.org/d4048-22.html>
94. Standards A. Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four- Ball Method). *Annu B ASTM Stand.* 2011;94(Reapproved 2010):1-5. doi:10.1520/D4172-94R10.2
95. Bagi SD, Aswath PB. Role of MoS₂ morphology on wear and friction under spectrum loading conditions. *Lubr Sci.* 2015;27(7):429-449. doi:10.1002/lis.1296
96. da Silva FM, Jones Junior J, A. Hernández Muñoz J, Nogueira de Azevedo P. Sustainable synthesis of imidazoles using a catalyst-free approach and ethyl lactate as a bio-based green solvent in the Debus-Japp-Radziszewski reaction. *Synth Commun.* 2024;54(7):592-599. doi:10.1080/00397911.2024.2323999
97. Chaouiki A, Chafiq M, Rbaa M, et al. Comprehensive assessment of corrosion inhibition mechanisms of novel benzimidazole compounds for mild steel in HCl: An experimental and theoretical investigation. *J Mol Liq.* 2020;320. doi:10.1016/j.molliq.2020.114383
98. Wu P, Li W, Liu Z, Cheng Z. Preparation and tribological properties of oleic acid-decorated MoS₂ nanosheets with good oil dispersion. *J Dispers Sci Technol.* 2018;39(12):1742-1751. doi:10.1080/01932691.2018.1461648
99. Insin N, Tracy JB, Lee H, Zimmer JP, Westervelt RM, Bawendi MG. Incorporation of Iron Oxide Nanoparticles and Quantum Dots into Silica Microspheres. *ACS Nano.* 2008;2(2):197-202. doi:10.1021/nn700344x
100. Javidi J, Esmaeilpour M, Rahiminezhad Z, Dodeji FN. Synthesis and

Characterization of H₃PW₁₂O₄₀ and H₃PMo₁₂O₄₀ Nanoparticles by a Simple Method. *J Clust Sci.* 2014;25(6):1511-1524. doi:10.1007/s10876-014-0745-x

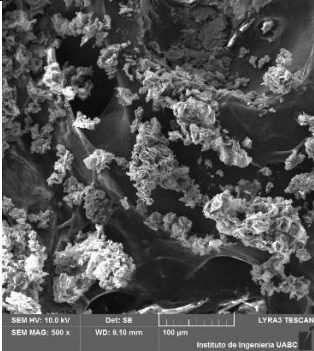
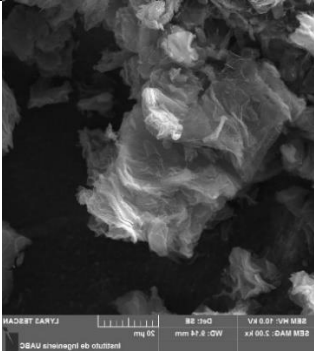
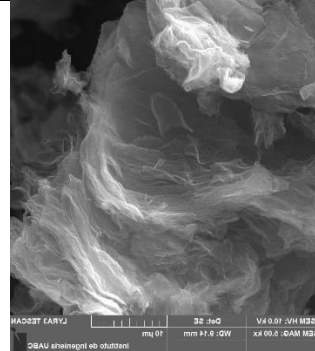
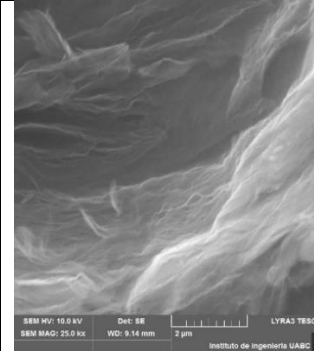
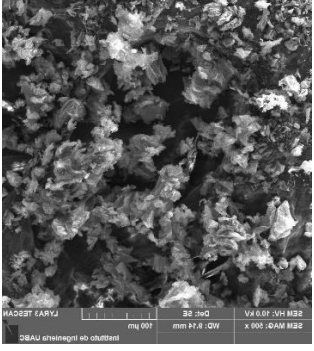
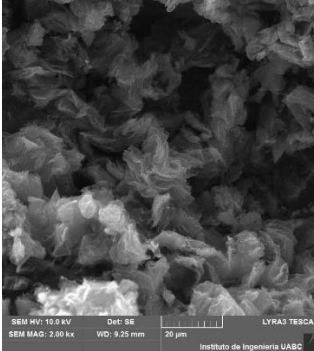
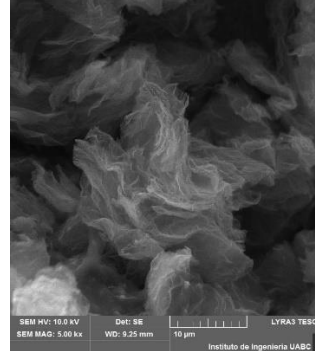
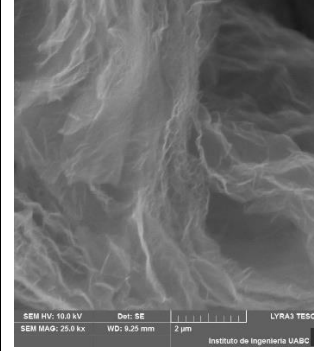
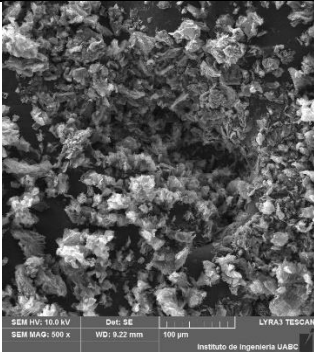
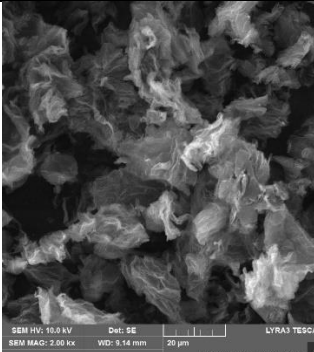
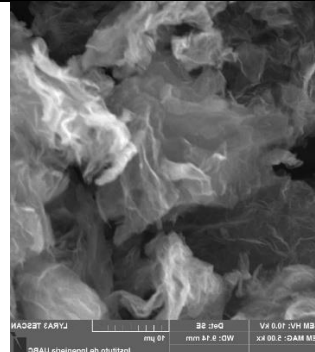
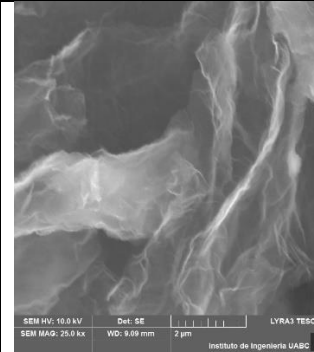
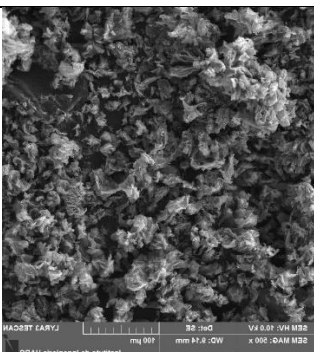
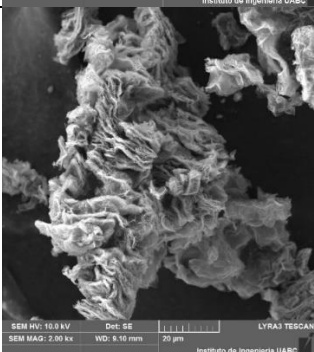
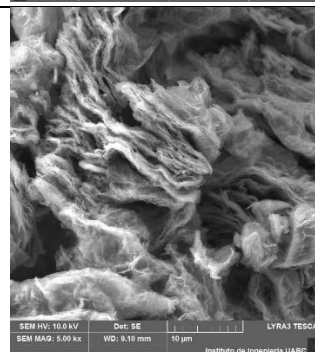
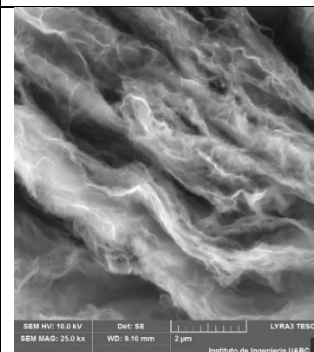
101. Hassani H, Ebrahim S, Feizi N. Preparation, Characterization, and Application Magnetic Fe₃O₄@SiO₂@Bi₂O₃ Nanoparticles for the Synthesis of Diindolyloxindole Derivatives. *Russ J Inorg Chem.* 2020;65(6):940-947. doi:10.1134/S0036023620060054
102. Newkirk AE. Thermogravimetric measurements. *Anal Chem.* 1960;32(12):1558-1563.
103. Niu S, Zhou Y, Yu H, Lu C, Han K. Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. *Energy Convers Manag.* 2017;149:495-504. doi:10.1016/j.enconman.2017.07.053
104. Leroy G, Wade J. QUÍMICA ORGÁNICA 7ED. In: ; 2011:1242.
105. Dag B, Tenekecioğlu Y, Aral T, Kızılkaya H, Erenler R, Genc N. Synthesis, Characterization, and Antioxidant Activity of a Novel Schiff Base, an Amine and Amine–Metal Complexes. *Russ J Bioorganic Chem.* 2023;49(4):861-866. doi:10.1134/S1068162023040106
106. Revathi RK, Hariharan A, Prabunathan P, Srinivasan K, Alagar M. Multifunctional behavior of POSS-reinforced imidazole core polyimide nanocomposites. *Polym Bull.* 2019;76(10):5059-5075. doi:10.1007/s00289-018-2636-z
107. Rynkowska E, Dzieszowski K, Lancien A, et al. Physicochemical properties and pervaporation performance of dense membranes based on cellulose acetate propionate (CAP) and containing polymerizable ionic liquid (PIL). *J Memb Sci.* 2017;544(July):243-251. doi:10.1016/j.memsci.2017.09.031
108. Conner J, Wuchterl D, Lopez M, et al. The Biomanufacturing of Biotechnology Products. In: *Biotechnology Entrepreneurship.* Elsevier; 2014:351-385. doi:10.1016/B978-0-12-404730-3.00026-9
109. Patel AP, Yadav AD, Dubey SK, Panigrahi BK, Nair KGM. FTIR and RBS study of ion-beam synthesized buried silicon oxide layers. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms.* 2008;266(8):1443-1446. doi:10.1016/j.nimb.2007.12.048
110. Belhocine M, Bourzami R, Dergal F, et al. Physical, chemical and antibacterial properties of 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium chloride ionic liquid: Experimental and ab-initio analysis. *J Mol Struct.* 2023;1271:133955. doi:10.1016/j.molstruc.2022.133955
111. James C, Ravikumar C, Jayakumar VS, Hubert Joe I. Vibrational spectra and potential energy distributions for 1-benzyl-1 H -imidazole by normal coordinate analysis. *J Raman Spectrosc.* 2009;40(5):537-545. doi:10.1002/jrs.2160
112. Karnan M, Balachandran V, Murugan M, Murali MK. Quantum chemical vibrational study, molecular property, FTIR, FT-Raman spectra, NBO, HOMO–LUMO energies and thermodynamic properties of 1-methyl-2-phenyl benzimidazole. *Spectrochim*

Acta Part A Mol Biomol Spectrosc. 2014;130:143-151.
doi:10.1016/j.saa.2014.03.128

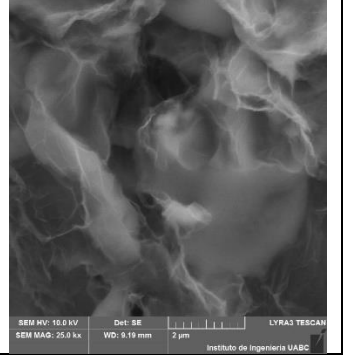
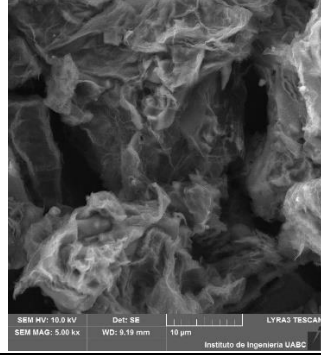
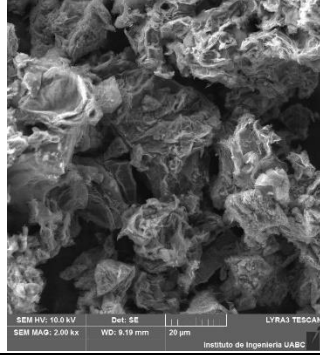
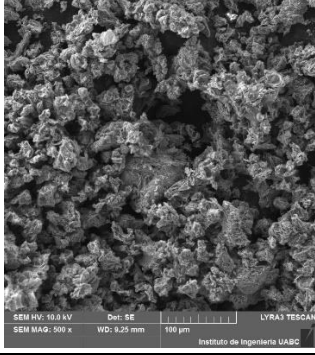
113. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc.* 2002;80(6):1339. doi:10.1021/JA01539A017
114. Tian Y, Sun Z, Zhang Y, Wang X, Bakenov Z, Yin F. Micro-Spherical Sulfur/Graphene Oxide Composite via Spray Drying for High Performance Lithium Sulfur Batteries. *Nanomaterials.* 2018;8(1):50. doi:10.3390/nano8010050
115. Mahto TK, Jain R, Chandra S, Roy D, Mahto V, Sahu SK. Single step synthesis of sulfonic group bearing graphene oxide: A promising carbo-nano material for biodiesel production. *J Environ Chem Eng.* 2016;4(3):2933-2940. doi:10.1016/j.jece.2016.06.006
116. Du R, Shi Z, Yu C, Rao W, Xu C. Sulfur/Graphene Oxide Composites as Cathode Materials for Lithium-Sulfur Batteries. *Int J Electrochem Sci.* 2021;16(3):210330. doi:10.20964/2021.03.73
117. Bilik K, Çomak G, Sönmez Ö. Graphene oxide-catalyzed microwave-assisted esterification of oleic acid to biodiesel. *Biofuels.* 2024;15(8):953-960. doi:10.1080/17597269.2024.2308987
118. Douda J, González Vargas CR, Basiuk E V., Díaz Cano AI, Fuentes García JA, Hernández Contreras XA. Optical properties of amine-functionalized graphene oxide. *Appl Nanosci.* 2019;9(4):567-578. doi:10.1007/s13204-019-00956-z
119. Paige S, Sedighi O, Stender I, Doiron AL. The impact of ammonium hydroxide flow rate on iron oxide nanoparticle hydrodynamic size and colloidal stability. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2024;702:135018. doi:10.1016/j.colsurfa.2024.135018

Anexo

SEM

	500 X	2KX	5 KX	25 KX
GS 1	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 500 x WD: 9.19 mm 100 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 2.00 kx WD: 9.25 mm 20 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 5.00 kx WD: 9.25 mm 10 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 25.0 kx WD: 9.14 mm 2 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>
GS 2	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 500 x WD: 9.22 mm 100 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 2.00 kx WD: 9.14 mm 20 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 5.00 kx WD: 9.16 mm 10 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 25.0 kx WD: 9.09 mm 2 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>
GS 3	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 500 x WD: 9.22 mm 100 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 2.00 kx WD: 9.14 mm 20 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 5.00 kx WD: 9.16 mm 10 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 25.0 kx WD: 9.09 mm 2 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>
GS 4	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 500 x WD: 9.22 mm 100 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 2.00 kx WD: 9.16 mm 20 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 5.00 kx WD: 9.16 mm 10 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV SEM MAG: 25.0 kx WD: 9.16 mm 2 µm LYRA3 TESCAN Instituto de Ingeniería UABC</p>

GS
5



**The
uncommon
lubricant
company**

Interlub S.A. de C.V.
Lateral sur, Periférico norte 559
Parque Industrial Belenes Norte
CP. 45150 Zapopan,
Jalisco, México.

Tel: (52) 33 3793 8800

21 de Enero de 2025

**Universidad Autónoma de Baja California
Instituto de Ingeniería
Presente**

Por la presente, certificamos que Natalia Isabel Álvarez Lomelí forma parte del departamento de Investigación y Desarrollo de esta empresa desde enero de 2014. A lo largo de su trayectoria, ha participado activamente en múltiples desarrollos tecnológicos que han impulsado el progreso de nuestra tecnología empresarial y que se encuentran protegidos bajo la modalidad de Secreto Industrial.

Asimismo, ha contribuido en proyectos estratégicos de gran relevancia que la empresa desarrolla en colaboración con el Dr. Alfredo Alexander Katz, investigador del Instituto Tecnológico de Massachusetts.

Como parte de nuestro compromiso con la innovación continua, Interlub S.A. de C.V. fortalece constantemente su plataforma tecnológica. En el presente año y como parte de su proyecto doctoral que realiza en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Natalia Isabel Álvarez Lomelí presentó la solicitud de patente propiedad de esta empresa, titulada "ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON AZUFRE Y GRUPOS ALQUILO, PARA SOLUBILIZAR EN BASES OLEOSAS COMO LUBRICANTES.", consolidando así nuestro liderazgo en investigación y desarrollo.

Atentamente



Roberto Ibarra
Director de Tecnología

**Atrévete a ser
no común.**

**interlub®
group**